



**HAL**  
open science

# Evaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration

Bruno Cédât

## ► To cite this version:

Bruno Cédât. Evaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration. Environnement et Société. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEI117 . tel-01977742

**HAL Id: tel-01977742**

**<https://theses.hal.science/tel-01977742v1>**

Submitted on 11 Jan 2019

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

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



N°d'ordre NNT : 2016LYSEI117

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein du  
**Laboratoire Déchets, Environnement, Eaux, Pollutions**

**Ecole Doctorale EDA 206**  
**(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon (EDA206))**

**Spécialité de doctorat :**  
**Discipline :** Chimie, environnement, procédés

Soutenue publiquement le 16/11/2016, par :

**Bruno Cédât**

---

**Evaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration**

---

Devant le jury composé de :

BERNARD David	Maitre de conférences (LCME)	Examineur
CHOUBERT Jean Marc	Charge de recherche (IRSTEA Lyon)	Examineur
DAGOT Christophe	Professeur des Universités (ENSIL - ESTER)	Rapporteur
DE BRAUER Christine	Professeur des Universités (INSA Lyon)	Directrice de thèse
HANNA Khalil	Professeur des Universités (ENCS)	Rapporteur
LEVRARD Jean Noël	Directeur développement COMAP	Invité
METIVIER Hélène	Maitre de conférences (INSA Lyon)	Co-directrice de thèse

**Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020**

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> étage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a> Insa : R. GOURDON	<b>M. Stéphane DANIELE</b> Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a>  Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr">Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard_scorletti@ec-lyon.fr">Gerard_scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES <a href="mailto:Safia_ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia_ait-chalal@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Gudrun BORNETTE</b> CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 <a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a> Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE <a href="mailto:Safia_ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia_ait-chalal@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b> INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 69621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> étage <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie CALABRETTO</b> LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>  Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed_materiaux@insa-lyon.fr">Ed_materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Ed_materiaux@insa-lyon.fr">Ed_materiaux@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a>  Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a>  Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT <a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a>	<b>Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

---

# Table des matières

---

---

# Table des matières

---

<b>Productions scientifiques .....</b>	<b>7</b>
<b>Principaux sigles et abréviations .....</b>	<b>8</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>9</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>10</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre I Synthèse bibliographique .....</b>	<b>15</b>
I.1 Les enjeux du traitement de l'eau .....	16
I.1.1 Etat des ressources en eau .....	16
I.1.2 Réglementation en matière d'assainissement .....	18
I.1.1 La problématique des micropolluants.....	19
I.1.3 La perspective de réutilisation des eaux usées .....	23
I.1.2 Les perspectives de traitement.....	25
I.2 Capacités de traitement par les UV .....	27
I.2.1 La désinfection des eaux usées par les UVC .....	27
I.2.2 La dégradation des micropolluants par photolyse UV .....	31
I.2.3 Conclusion.....	34
I.3 Capacités de traitement par le procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	35
I.3.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA) .....	35
I.3.2 Désinfection par le procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
I.3.3 Dégradation des micropolluants organiques.....	38
I.3.4 Conclusion.....	42
I.4 Les micropolluants modèles .....	43
I.4.1 Hormones E1, E2 et EE2.....	43
I.4.2 Produits pharmaceutiques : diclofénac, ibuprofène et naproxène .....	48
I.5 Bilan et Perspectives.....	52
<b>Chapitre II Matériels et méthodes.....</b>	<b>54</b>
II.1 Introduction .....	55
II.1.1 Conception du pilote de laboratoire.....	55
II.1.2 Caractérisation et validation du pilote.....	59

II.1.3	Réactifs et matrices des essais.....	63
II.2	Evaluation de la désinfection par UV et UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	67
II.2.1	Effet d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> seul sur <i>E. coli</i> « sauvage ».....	68
II.2.2	Effet du traitement UV et UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la désinfection de l'eau de STEU.....	68
II.2.3	Evaluation de la viabilité de la biomasse bactérienne.....	69
II.3	Etude de la dégradation des micropolluants par UV, UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et UV/persulfate.....	72
II.3.1	Mode opératoire.....	72
II.3.2	Calcul des constantes de dégradation et des taux de dégradation.....	73
II.3.3	Méthodes d'analyse chimiques.....	74
II.3.4	Méthodes d'analyse biologiques.....	75
<b>Chapitre III</b>	<b>Evaluation de la désinfection par traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'échelle pilote.....</b>	<b>82</b>
III.1	Introduction.....	83
III.2	Effet d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur <i>Escherichia coli</i> .....	83
III.2.1	Résultats et discussion.....	83
III.2.2	Conclusion.....	85
III.3	Efficacité de désinfection du procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	86
III.3.1	Effet de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur les traitements.....	86
III.3.2	Effet de la dose UV sur les traitements:.....	93
III.3.3	Perspectives de traitement pour le recyclage de l'eau.....	97
III.3.4	Conclusion.....	98
III.4	Microscopie après marquage 'Live Dead Backlight'.....	99
III.4.1	Méthodologie.....	99
III.4.2	Validation du protocole.....	99
III.4.3	Suivi de l'action des traitements UV et UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par marquage de la biomasse endogène d'une eau traitée.....	100
III.4.4	Suivi par marquage de l'action des traitements UV et UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur une suspension d' <i>E. coli</i> .....	101
III.5	Conclusion.....	104
<b>Chapitre IV</b>	<b>Evaluation du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'élimination des micropolluants.....</b>	<b>105</b>
IV.1	Introduction.....	106
IV.2	Comparaison des traitements UV et UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	106
IV.2.1	Effets des matrices et de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	107
IV.2.2	Evaluation de l'efficacité des traitements UV ou UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par suivi chimique et biologique.....	IV-118

IV.2.3	Perspectives économiques du traitement UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	IV-124
IV.3	Comparaison des traitements UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et UV/S <sub>8</sub> O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> .....	127
IV.3.1	Rappels méthodologiques .....	127
IV.3.2	Résultats .....	128
IV.3.3	Perspectives économiques .....	131
IV.4	Evaluation des traitements UV et UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur les produits pharmaceutiques. .....	133
IV.4.1	Comparaison des constantes de dégradation .....	133
IV.4.2	Comparaison des taux de dégradation .....	134
IV.5	Bilan .....	137
<b>Chapitre V</b>	<b>Mise en place, validation et suivi d'un prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à échelle réelle .....</b>	<b>140</b>
V.1	Introduction .....	141
V.2	Choix et description du site pilote .....	142
V.2.1	STEU de Vercia : généralités .....	142
V.2.2	Description technique de la STEU de Vercia .....	143
V.2.3	Criblages des micropolluants .....	144
V.2.4	Identification des micropolluants réfractaires en sortie .....	145
V.2.5	Dimensionnement du prototype .....	149
V.2.6	Schéma de l'installation .....	150
V.2.7	Conditions opératoires .....	153
V.3	Suivi des performances du réacteur .....	155
V.3.1	Méthodologie de calcul des rendements d'abattement .....	155
V.3.2	Campagnes de prélèvement réalisées .....	156
V.3.3	Performances du réacteur .....	157
V.3.4	Evaluation économique de l'installation .....	163
V.4	Conclusion .....	167
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>168</b>
	<b>REFERENCES .....</b>	<b>171</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>186</b>

---

# Productions scientifiques

---

*Cette thèse a conduit aux communications suivantes (état à la date du dépôt de la thèse)*

## Articles en revue à comité de lecture

Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Dumont, N., & Tutundjan, R. (2016). Are UV photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water research*, 100, 357-366.

## Conférences orales en congrès internationaux

Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H. (2015). Is the combination of UVC and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> effective to remove estrogens from water? SETAC Europe 25th Annual Meeting. 3-7 May 2016, Barcelona, Spain

Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H. (2015). UV photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis processes for estrogens removal in water. Proceeding of the 22 nd IOA World Congress & Exhibition, 28 June -3 July 2015, Barcelona, Spain.

Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H. (2016). Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> photolysis efficiency for the removal of estrogens in treated wastewater: chemical and biological assessment. SETAC Europe 26th Annual Meeting. 22-26 May 2016, Nantes, France

## Communication internationale par affiche

Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H., Thomas, R. (2016). Treatment of pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in small wastewater treatment plants: a reed bed constructed wetland case study. IWA Specialist Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. 4-9 September 2016, Gdańsk, Poland.

## Communication nationale par affiche

Cédat, B., de Brauer, C., Métivier, H. (2015). Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement des estrogènes en petite station d'épuration. Journée du comité de développement du génie des procédés (CODEGEPRA), 5 Novembre 2015, Clermont Ferrand, France

## Vulgarisation scientifique

Réalisation du film de 52 minutes *Berbères des cimes*, 2015. Coproduction RD/Universciences/YN Production.



---

# Principaux sigles et abréviations

---

AINS : Anti Inflammatoire Non Stéroïdien  
BPA : Bisphénol A  
COD : Carbone Organique Dissous  
DBO<sub>5</sub> : Demande Biologique en Oxygène à 5 jours  
DCE : Directive Cadre sur l'Eau  
DCO : Demande Chimique en Oxygène  
E1 : Estrone  
E2 : 17 β-estradiol  
E3 : Estriol  
EE2 : 17 α éthynil estradiol  
EH : Equivalent Habitant  
ER : eau du réseau  
ET : eau usée traitée  
GC : Chromatographie en phase Gazeuse  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Peroxyde d'hydrogène  
HLB : Hydrophilic Lipophilic Balance  
HPLC ou LC : Chromatographie en phase liquide  
LQ : Limite de Quantification  
LD : Limite de Détection  
MES : Matière En Suspension  
MO : Matière Organique  
NQE : Norme de Qualité Environnementale  
O<sub>3</sub> : Ozone  
POA : Procédé d'Oxydation Avancée  
POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler  
REUT : Réutilisation des Eaux Usées Traitées  
RSDE : Recherche des Substances Dangereuses dans l'Eau  
SPE : Solide Phase Extraction  
STEU : Station d'EPuration Urbaine  
TR : Temps de Réention  
TUV<sub>254nm</sub> : Transmittance UV à 254 nm  
UV : Ultraviolet  
YES : Yeast Estrogens Screen

---

# Résumé

---

Dans un contexte de raréfaction de la ressource en eau, le traitement des eaux usées peut permettre de constituer des réserves d'eau durables et valorisables pour des usages variés tels que l'irrigation des cultures, la recharge de nappe phréatique ou encore une utilisation directe par les industries grandes consommatrices d'eau (cimenterie, aciéries...). Le recyclage de l'eau est un enjeu environnemental et économique majeur encore peu développé en France mais qui est appelé à se développer fortement dans les prochaines années du fait d'une augmentation des besoins. Ainsi, la nécessité d'améliorer le traitement des eaux usées en sortie de STEU devient primordial afin d'assurer une qualité chimique et microbiologique de l'eau compatible avec sa réutilisation. Le traitement des micropolluants constitue notamment un nouveau défi pour les STEU. Si des projets de recyclage des eaux usées émergent pour les grandes STEU, le potentiel des petites ou moyennes STEU, qui constituent près de 90% des installations en France, reste inexploité à l'heure actuelle. Pour y remédier, les procédés d'oxydation avancée, notamment ceux basés sur l'UV, se présentent comme des solutions de traitement prometteuses. L'objectif de cette étude est de démontrer que la technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est efficace et économiquement réaliste pour la désinfection et l'élimination des micropolluants organiques dans ces petites et moyennes STEU.

Dans une première phase, un pilote de laboratoire UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été évalué en conditions réelles (débit, matrice) sur des modèles bactériens et sur des micropolluants estrogéniques (E1, E2 et EE2) dans les eaux usées traitées d'une STEU. L'efficacité du traitement est comparée à celle de la photolyse seule. Il a été montré que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet une amélioration de la désinfection en assurant une destruction des bactéries contrairement à la photolyse seule qui ne fait qu'inactiver les micro-organismes. D'autre part, les doses UV (< 600 mJ/cm<sup>2</sup>) et les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étudiées (30-50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permettent d'abattre plus de 80% de l'ensemble des micropolluants ciblés et de l'activité biologique (estrogénicité) associée, sans former de sous-produits estrogéniques ou toxiques au regard des tests d'activité employés dans l'étude (YES et *Vibrio Fisheri*). Parallèlement, il a été montré que le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également efficace pour éliminer plus de 70% des produits pharmaceutiques (diclofénac, ibuprofène et naproxène) à 1000 mJ/cm<sup>2</sup>

Sur la base des paramètres de traitement établis en pilote de laboratoire, un prototype a été dimensionné pour la STEU de Vercia (filtre planté de roseaux, 1100 EH, Jura). Les conditions de traitement mises en œuvre (dose UV < 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15 mg/L) ont permis d'obtenir une eau de très haute qualité bactériologique et des abattements des micropolluants suivis supérieurs à 90%. Cette expérimentation à échelle réelle a permis d'estimer le coût global de cette technologie à environ 0,28 €/m<sup>3</sup>.

L'ensemble de ce travail de recherche conclue à l'efficacité et au fort potentiel de la technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le recyclage des eaux usées traitées des petites et moyennes STEU.

Mots clefs : UV, peroxyde d'hydrogène, Recyclage des eaux usées, micropolluants, POA, désinfection

---

# Abstract

---

Water scarcity is a growing concern worldwide. In this context, treated wastewater is seen as a sustainable water resource which could be used for different purposes such as irrigation, groundwater recharge or industrial activities. Reclaimed water is an environmentally and economically solution, still poorly developed in France. However, an increasing demand is expected in the coming years. Therefore, treatment enhancement in wastewater treatment plant could be necessary in order to meet chemical and biological water quality requirements which will depend on the final use of the treated water. The treatment of emerging micropollutants is one of the new challenge WTP will have to cope with. Enhanced treatment processes (ozonation, activated carbon, membrane filtration) have already been set up in large WTP but small and medium WTP, representing around 90% of the French WTP, are still lacking of affordable treatment solutions. However, UV based advanced oxidation process (AOP) could be a promising technology in order to produce a water of high quality. The aim of this study is to demonstrate that UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process is technically and economically efficient for the disinfection and the removal of micropollutants in small and medium WTP.

First of all, a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pilot at a laboratory scale was assessed on bacterial models as well as estrogenic micropollutants (E1, E2 and EE2) in treated wastewater. Treatment efficiency was compared to UV photolysis. It was shown that UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment increased the disinfection process by destroying the cellular membrane integrity whereas the UV photolysis could only inactivate the bacteria. Moreover, when combining UV (<600 mJ/cm<sup>2</sup>) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30-50 mg/L), above 80% of the estrogenic compounds and the associated estrogenic activity could be removed. No high estrogenic or toxic by-products were detected by the two bioassays used in this study (YES and *vibrio fisheri*). The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process could also degrade pharmaceuticals such as diclofenac, ibuprofen and naproxen (>70 % at 1000 mJ/cm<sup>2</sup>).

In a second part, a full scale pilot was designed based on the previous results and set up in a WTP in Vercia (Jura). The treatment (UV fluence  $\approx$  1000 mJ/cm<sup>2</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15 mg/L) allowed to obtain a water of a very high bacteriological and chemical quality. The global cost of the process was estimated at around 0.28 €/m<sup>3</sup>.

This study demonstrates the efficiency of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in a small WTP and its high potential for reclaimed water production

Keywords : UV, hydrogen peroxide, reclaimed water, micropollutants, AOP, désinfection

---

# Remerciements

---

---

# Introduction générale

---

L'ensemble des êtres vivants ont besoin d'eau pour leur survie. Un accès quotidien à cette ressource est donc primordial. Or, l'eau douce est rare sur terre. Seul 1% de toute l'eau disponible est utilisable (eau de surface, nappe phréatique...). Aujourd'hui, plus de 700 millions de personnes souffrent de pénurie d'eau. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'UNICEF, la moitié de la population mondiale sera affectée par des sécheresses ou une diminution des ressources d'ici 2030 à cause notamment des bouleversements climatiques. D'autre part, l'assainissement des eaux usées demeure aussi une problématique mondiale : près d'un tiers de la population mondiale ne bénéficie pas d'installations d'assainissement (Unicef, 2015). La contamination des eaux de surface par les micro-organismes provoque de graves maladies (dysenterie, choléra...) qui tuent plusieurs millions de personnes chaque année dont une majorité d'enfants (Brown *et al.*, 2013). Dans un contexte de croissance de la population mondiale, la pression va s'accroître sur les aquifères. Ainsi, les enjeux de l'eau sont déterminants pour la santé publique mais également pour le développement économique mondial.

L'eau est une ressource primordiale pour l'économie des pays industrialisés ou en développement par le rôle qu'elle joue dans la production d'énergie, de nourriture et plus généralement dans les activités industrielles. L'irrigation des cultures représente à elle seule plus de 70 % de la consommation mondiale (Berndes, 2002) et l'industrie pèse près de 20 % (Aquastat, 2016). Ainsi, l'accès à l'eau est un enjeu stratégique car il conditionne le développement économique d'un pays. Du point de vue environnemental, les pressions exercées sur le milieu hydrique s'accroissent dans la mesure où les activités agricoles, industrielles ou urbaines entraînent le déversement de nombreux polluants dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines. Ces pollutions, qui peuvent être biologiques ou chimiques, impactent les écosystèmes à des degrés divers, allant jusqu'à menacer la survie d'espèces aquatiques (Clevers, 2003; Ferrari *et al.*, 2003; Sumpter and Jobling, 2013). Elles ont également des effets sur la santé humaine (Colborn *et al.*, 1993; Gavrilescu *et al.*, 2015; Vandenberg *et al.*, 2012).

La France n'est pas épargnée par la raréfaction et la pollution des ressources en eau. Son pourtour méditerranéen subit ponctuellement des épisodes de sécheresse estivale. D'autre part, elle a été condamnée à plusieurs reprises (2008, 2012 et 2014) par les instances européennes pour des pollutions récurrentes aux nitrates (Valo, 2014) et aux pesticides (Marcangelo-Leos, 2008). Les solutions pour limiter les dispersions des polluants se trouvent non seulement dans la réduction des émissions de polluants à la source mais aussi dans l'efficacité du traitement des eaux usées. L'amélioration des capacités de traitement des STation d'EPuration (STEU) peut contribuer à améliorer la qualité des eaux de surface mais également permettre la production d'eau directement utilisable pour de nombreux usages. Ce recyclage des eaux usées traitées s'inscrit dans une démarche environnementale et économique et concerne des usages agricoles (irrigation), industriels (eaux de process) ou urbains (nettoyage des rues, arrosages des espaces verts). Dans un futur proche, la recharge des nappes phréatiques ou même la production d'eau potable à partir des eaux usées traitées sont envisageables après un traitement avancé.

Les perspectives de réutilisation des eaux usées traitées reposent sur la capacité d'éliminer efficacement les micro-organismes (bactéries, virus, protozoaires...) et les contaminants chimiques indésirables en sortie de STEU. Les polluants émergents tels que les perturbateurs endocriniens ou les produits pharmaceutiques sont particulièrement visés car les installations

actuelles n'ont pas été conçues pour les traiter. Parmi les contaminants réfractaires, ont notamment été identifiés, les résidus médicamenteux (Lindqvist *et al.*, 2005; Vieno *et al.*, 2005; Martin *et al.*, 2012;), hormonaux (Gabet-giraud *et al.*, 2010; Pessoa *et al.*, 2014) ou des pesticides (Loos *et al.*, 2009; Rodriguez-mozaz *et al.*, 2004). Cette problématique a été particulièrement prise en compte ces dernières années et a donné naissance à certaines mesures pour permettre leur élimination. Ainsi, la Suisse oblige désormais les STEU de plus de 8000 EH de traiter les micropolluants dans leur rejet via une technologie basée sur l'ozone et le charbon actif. Pourtant, les grandes STEU ne sont pas les seules à émettre des micropolluants. Les STEU de petites et moyennes tailles (< 10 000 Equivalent Habitant (EH)) comptent pour près de 90% des installations en France. Elles sont réparties sur l'ensemble du territoire et constituent également des points d'entrée potentiels de la pollution biologique et chimique vers l'environnement (Rossi *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2009). D'autre part, elles constituent une réserve d'eau valorisable pour des usages locaux tels que l'irrigation des cultures. Or, les technologies de traitement proposées pour les grandes STEU nécessitent de gros investissements et de la main d'œuvre qualifiée, économiquement incompatibles avec les petites ou moyennes installations. Dans ce contexte, l'évaluation des technologies de traitement adapté aux petites et moyennes STEU est primordiale.

En vue de traiter à la fois une pollution biologique et une pollution chimique dans ces petites et moyennes STEU, les technologies de traitement à base d'UV sont très prometteuses. La désinfection par rayonnement UV est utilisée depuis les années 90 pour traiter l'eau potable ou les Eaux Résiduaires Urbaines (ERU) en sortie de STEU. Cette technique est en effet particulièrement efficace pour rendre inactifs les microorganismes tels que les bactéries, les virus et les cystes (Hijnen *et al.*, 2006; Mamane *et al.*, 2007), mais aussi les protozoaires résistants au chlore, comme *Cryptosporidium* et *Giardia* (Linden *et al.*, 2002). Cette méthode de désinfection est relativement peu coûteuse et simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite ni stockage, ni manipulation de produits chimiques. De plus, la technologie UV constitue la base de traitements plus avancés appelés procédés d'oxydation avancée (POA), capables d'éliminer de nombreux micropolluants organiques réfractaires aux opérations unitaires de traitement qui constituent les STEU actuelles.

La mise en place d'un traitement avancé et adapté à la qualité d'eau requise pour recycler les eaux usées traitées dans ces petites structures n'a jamais été proposée jusqu'alors. Aussi, les travaux de thèse proposent d'évaluer la pertinence technique, scientifique et économique d'un tel système de traitement. Pour atteindre ces objectifs, un pilote de laboratoire intégrant un réacteur commercial (COMAP WT) a tout d'abord été développé et validé pour évaluer différents traitements à base d'UV : photolyse UV et POA, sur différents modèles bactériens ou micropolluants. Les données obtenues ont ensuite permis de dimensionner un prototype pour une STEU d'une capacité de 1100 équivalent Habitants (EH), localisée à Vercia dans le Jura, afin d'évaluer le traitement à échelle réelle. Les aspects techniques et économiques inhérents au contexte des petites installations ont été pris en compte.

Cette thèse se développe en 5 chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique qui propose tout d'abord un état des lieux de la ressource en eau, plus particulièrement en Europe et en France. Les enjeux actuels en termes de traitement et de recyclage de l'eau sont aussi mentionnés. La technologie UV est ensuite présentée et un état de l'art de son utilisation en désinfection et pour le traitement des micropolluants émergents est dressé. Ce chapitre s'achève sur la présentation des molécules modèles choisies notamment sur des critères d'occurrence et d'impact reconnu sur les écosystèmes aquatiques.

Dans le second chapitre, la méthodologie expérimentale est présentée. Le pilote conçu pour l'étude en laboratoire y est décrit et la démarche de validation est expliquée. Les tests et analyses microbiologiques et chimiques sont présentés et leur utilisation justifiée.

Les deux chapitres suivants sont dédiés à l'évaluation de la technologie UV seule ou associée au peroxyde d'hydrogène pour la désinfection et le traitement des micropolluants émergents. Pour ce faire, les expérimentations sont conduites dans le pilote de laboratoire.

Le chapitre III est consacré à l'étude de l'efficacité de différentes doses UV et concentrations en  $H_2O_2$  sur des modèles bactériens cultivés ou endogènes. Plusieurs méthodes de suivi sont utilisées et leur pertinence est discutée. Les résultats sont intégrés dans la perspective de réutilisation de l'eau. Le chapitre IV porte sur l'élimination de micropolluants modèles. Leurs abattements sont suivis simultanément par analyses chimiques et par des tests biologiques qui mesurent également l'activité d'éventuels sous-produits. L'impact de la qualité de l'eau sur le traitement est évalué. L'objectif final est d'identifier les paramètres de traitement qui permettent d'obtenir un rapport efficacité/coût optimal dans la perspective d'équiper de petites ou moyennes STEU.

Le dernier chapitre a pour objet l'évaluation d'un prototype UV/ $H_2O_2$  à échelle réelle, en vue de valider les résultats obtenus auparavant sur le pilote de laboratoire. Après une description précise du système de traitement implanté, les protocoles d'échantillonnage et d'analyses sont précisés. L'objectif est de démontrer l'efficacité du procédé vis-à-vis de la désinfection et du traitement des micropolluants, et d'en évaluer le coût global de fonctionnement.

---

# Chapitre I Synthèse bibliographique

---



## I.1 Les enjeux du traitement de l'eau

---

Cette partie introduit les grandes problématiques du traitement de l'eau qui justifient la mise en place d'un traitement avancé en sortie de STEU. Un état des lieux est dressé en Europe et pointe les formes de pollutions biologiques et chimiques. Par la suite, un éclairage est fait sur l'assainissement en France pour mettre en évidence les aspects à améliorer. Parmi les problématiques identifiées, le traitement des micropolluants constitue un nouveau challenge. L'origine et l'occurrence de ces composés sont notamment évoquées. Pour terminer, le recyclage de l'eau est introduit en rapport à la réglementation actuelle et à l'enjeu des micropolluants. Des solutions de traitement sont alors envisagées pour obtenir des eaux traitées de haute qualité.

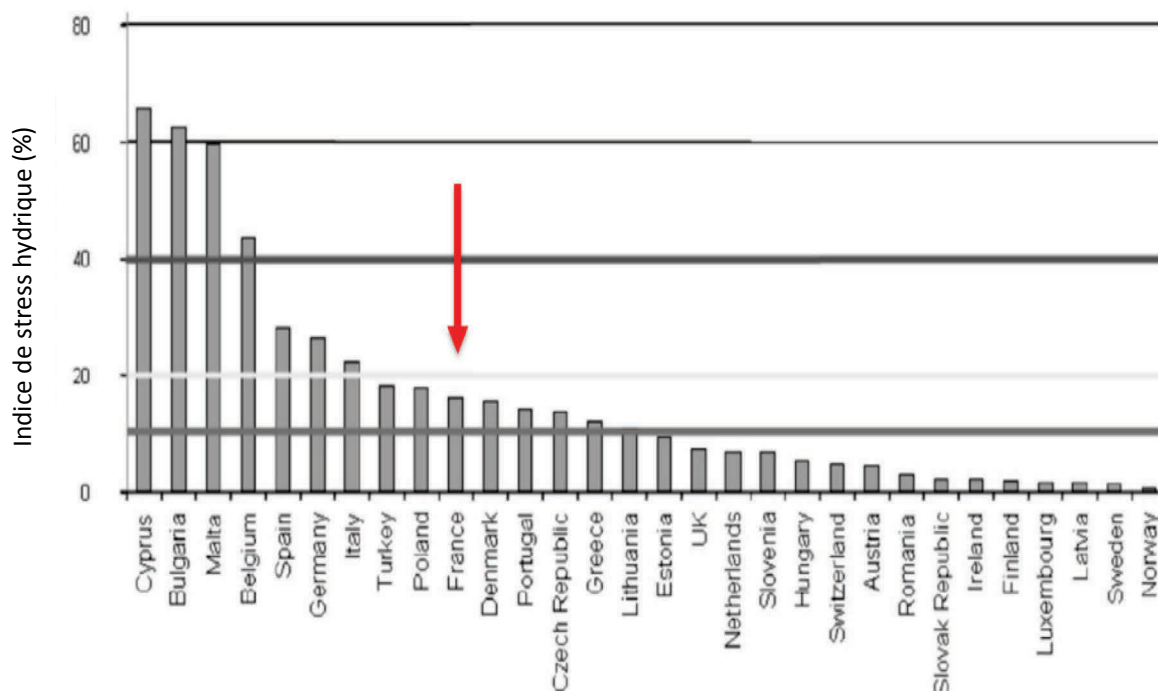
---

### I.1.1 Etat des ressources en eau

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la moitié de la population mondiale sera affectée par des sécheresses ou une diminution des ressources en eau d'ici 2030 (Unicef, 2015). Or, la croissance démographique et les bouleversements climatiques vont accentuer les pressions sur la ressource hydrique dans les prochaines années. Les pays industrialisés ne sont pas épargnés par la pénurie d'eau, notamment en Europe. Dans ce contexte, les eaux usées traitées constituent une réserve d'eau valorisable pour contrer la surexploitation des ressources.

#### I.1.1.1 Surexploitation des ressources en Europe

Les milieux aquatiques font face à une pression climatique et anthropique toujours plus importante. En 2006, l'étude de D. Bixio *et al.* mettait en évidence un stress hydrique touchant non seulement la zone méditerranéenne de l'Europe (*Figure I.1*) mais aussi des pays situés plus au nord comme l'Allemagne et la Belgique. L'indice de stress hydrique est le ratio des prélèvements totaux en eau sur la quantité renouvelable annuelle. Un indice compris entre 10 et 20 % indique une raréfaction des ressources contraignante pour le développement (investissements nécessaires). Un indice supérieur à 20% indique qu'un effort est indispensable pour gérer la ressource en eau. La France est aussi affectée par la diminution des ressources en eau avec un indice de stress hydrique proche de 20% qui implique d'ores et déjà la nécessité d'efforts de gestion.



**Figure I.1 : indice de stress hydrique des différents pays européens.**

### I.1.1.2 Pollution des milieux aquatiques et traitements

La pollution issue des activités agricoles, industrielles ou urbaines touche les eaux superficielles (rivières, lacs...) et souterraines (nappes phréatiques). Elle présente des risques conséquents pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Ces dernières années, les avancées en matière d'analyse chimique ont mis en évidence la présence de nombreuses molécules à de très faibles concentrations. En Europe, plus de 100000 molécules chimiques sont enregistrées et commercialisées. Certaines d'entre elles sont retrouvées dans le milieu aquatique. Les conséquences immédiates et sur le long terme sur l'environnement ou la santé humaine sont difficiles à mesurer du fait de la présence de mélanges complexes et à très faibles concentrations.

Dans les pays industrialisés, la majorité des eaux usées sont collectées et acheminées vers les STEU. Mais en cas de dysfonctionnement, ces installations constituent des points d'entrée majeurs de contaminants microbiologiques (bactéries, virus, protozoaires) ou chimiques dans l'environnement. L'amélioration du traitement des eaux usées constitue donc un défi pour les grandes agglomérations mais aussi pour les petites villes. En France, les petites installations sont majoritaires. Sur près de 19000 STEU comptabilisées en 2008, environ 90% ont une taille inférieure à 10000 Equivalents Habitants (EH) et traitent un volume d'eaux usées d'environ 5 millions d'EH soit 6,5% des eaux usées en France (Golla *et al.*, 2010). En Suisse, 54 % des STEU ont une taille inférieure à 5000 EH (Rossi *et al.*, 2013). L'ensemble de ces installations devront également répondre aux nouveaux enjeux de traitements que sont les micropolluants.

---

## I.1.2 Réglementation en matière d'assainissement

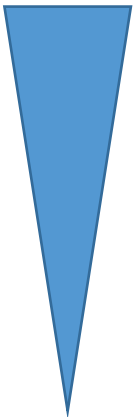
### I.1.2.1 Législation en matière de traitement des eaux usées en France

La directive européenne n°91/271/CEE du 21 mai 1991 relative au traitement des Eaux Résiduaires Urbaines (ERU) impose des obligations de collecte et de traitement des eaux usées. Elle est associée à la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE). Ces deux directives ont conduit à la mise en place de la loi sur l'eau française et la loi sur les milieux aquatiques (LEMA). L'arrêté du 21 juillet 2015, révisant celui du 22 juin 2007 impose un niveau de traitement requis en fonction de la taille de la STEU. Si la STEU reçoit une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 120 kg/j de Demande Biologique en Oxygène (DBO<sub>5</sub>) les rendements minimums doivent être de 60% pour la DBO<sub>5</sub> et la Demande Chimique en Oxygène (DCO), et de 50 % pour les Matière en Suspension (MES). Si la charge organique reçue est supérieure à 120 kg/j de DBO<sub>5</sub>, les contraintes de traitement sont supérieures en termes de concentration maximale à ne pas dépasser, de rendement mais aussi de rejet d'azote et de phosphore. D'autre part, les effluents non domestiques acheminés vers les STEU ne doivent pas contenir les substances visées par le décret n° 2005-378 du 20 avril 2005 ni celles figurant dans l'arrêté du 22 Juin 2007. Parmi les 30 substances répertoriées, sont notamment présents des pesticides (diuron, chlorpyrifos, isoproturon..), des perturbateurs endocriniens (nonylphénols, phtalates...) ou des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

### I.1.2.2 Les filières de traitements actuelles

La réglementation européenne (directive cadre sur l'eau ou « DCE », (2000)) impose aux pays membres d'atteindre un « bon état chimique » et un « bon état écologique » des masses d'eau. La première échéance était fixée à 2015. En France, la mise en place de STEU ou l'amélioration de leurs performances ont d'ores et déjà permis d'améliorer la qualité de l'eau. En 2007, un plan d'investissement conséquent a été mis en place pour remettre aux normes certaines installations. Les stations d'épurations actuelles sont capables d'éliminer une grande part de la pollution organique mais les performances diffèrent selon la filière de traitement (*Tableau I.1*).

**Tableau I.1: rendements épuratoires selon les filières de traitement. D’après l’observatoire de l’Eau en Seine-et-Marne, 2011.**

Filière	DBO <sub>5</sub>	DCO	MES	NTK	qualité
Boues activées	95	95	90 à 95	91 à 95	
Filtres plantés de roseaux	90	85	90	85	
Filtres à sables	90	85	90	75	
Disques biologiques	94	79	89	80	
Lit bactérien	85	80	90	80	
Procédés mixtes	87	85	80	78	
Lagunage aéré	80	80	80	25 à 30	
Lagunage naturel	80	60 à 80	80	60 à 70	

DBO<sub>5</sub> : Demande Biologique en Oxygène ; DCO : demande chimique en oxygène ; MES : matière en suspension ; NTK : Azote Total Kjeldhal

Les filières de traitement à boues activées et les filtres plantés de roseaux présentent les meilleurs rendements. cependant, ces différentes filières ne sont pas conçues pour traiter une autre forme de pollution organique : les micropolluants. Cette problématique amène à réfléchir à la mise en place de traitements complémentaires pour préserver la qualité des milieux aquatiques et la santé humaine.

### I.1.3 La problématique des micropolluants

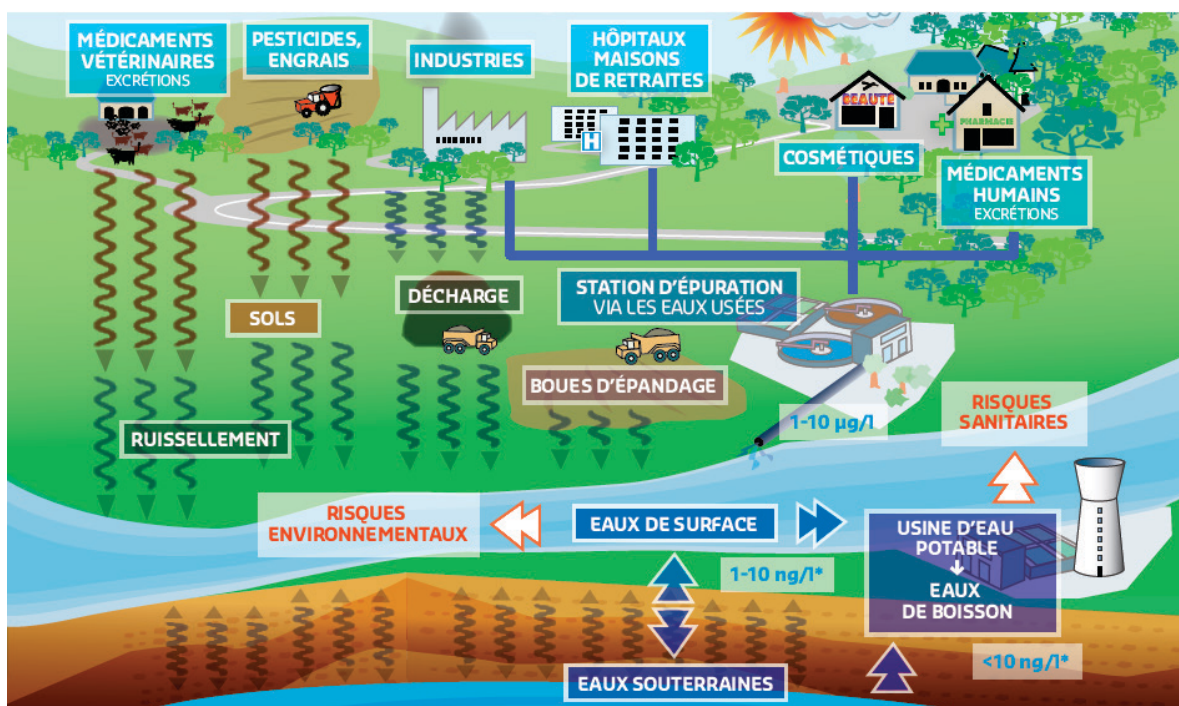
#### I.1.3.1 Définition

Les micropolluants regroupent des substances organiques ou minérales détectées dans l’environnement à de très faibles concentrations et dont les propriétés toxiques, bioaccumulatives ou de persistance sont susceptibles d’impacter négativement l’environnement ou les organismes vivants. Certains micropolluants sont qualifiés d’émergents lorsqu’ils sont nouvellement détectés grâce à l’amélioration de la surveillance et des techniques analytiques et que leur comportement, leur devenir ainsi que les risques qui leur sont associés ne sont pas encore suffisamment connus. Il est donc primordial de générer des connaissances sur ces substances, afin de les inclure dans les programmes de suivi si nécessaire.

#### I.1.3.2 Principales sources de micropolluants

La *Figure I.2* présente les principales sources d’émission des micropolluants. Il s’agit de l’agriculture, des industries et des zones urbaines (Schwarzenbach, 2006). Les hôpitaux constituent également un point d’entrée important des micropolluants vers les écosystèmes (Verlicchi *et al.*, 2010). Si la dissémination d’une partie des micropolluants est inévitable, une fraction importante est acheminée via les réseaux d’assainissement vers les STEU. Ces dernières sont considérées comme la cause principale de dissémination des micropolluants dans les eaux de

surface (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2009). En effet, bien qu'une partie des micropolluants soit dégradée lors du traitement biologique des eaux résiduaires (Joss *et al.*, 2006), il en reste néanmoins des quantités non négligeables, de l'ordre du ng/l au µg/L, en sortie de station d'épuration comme en témoigne les nombreuses études sur l'occurrence des micropolluants (Loos *et al.*, 2009; Luo *et al.*, 2014; Martin Ruel *et al.*, 2012). Il est à noter que les molécules les plus hydrophobes se concentrent et sont stockées dans les boues (Barret *et al.*, 2010). Or ces dernières sont valorisées en agriculture lors d'épandages et peuvent ainsi disséminer la pollution (Lachassagne, 2014).

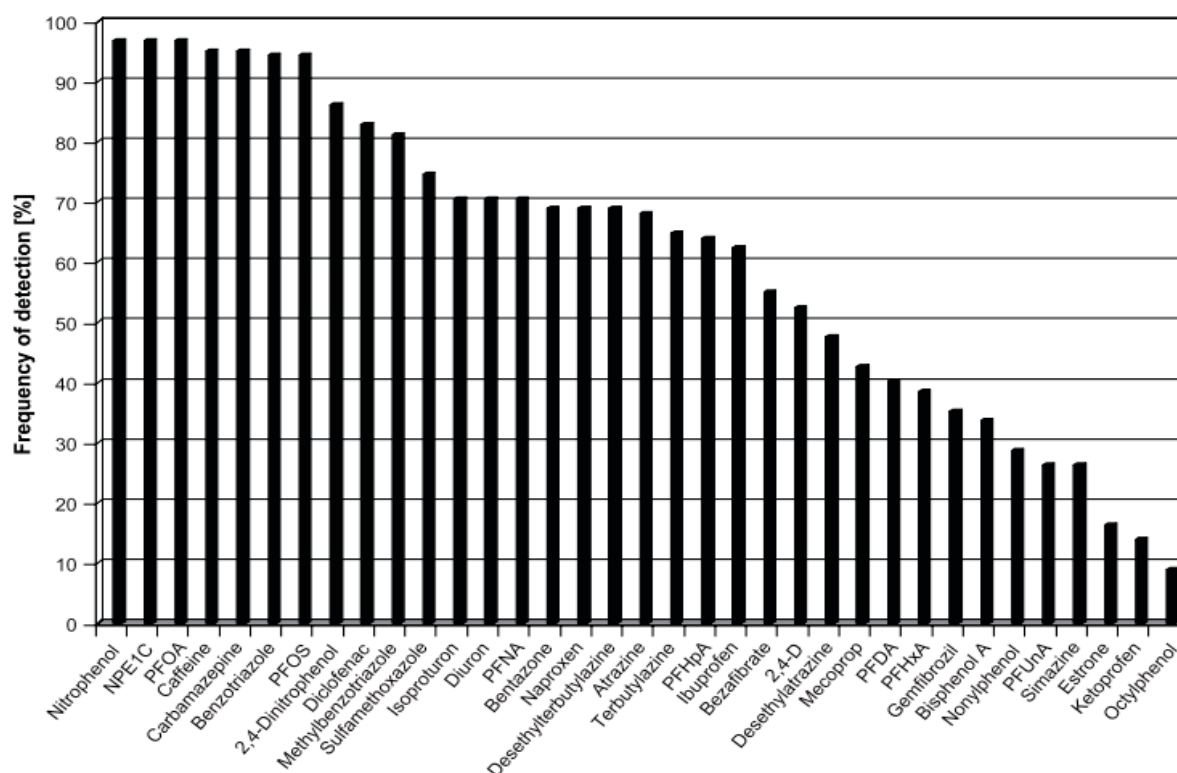


**Figure I.2 : principales sources de micropolluants. Source : supplément technique du magazine eauservice (n°34, Novembre 2011)**

### I.1.3.3 Occurrence des micropolluants dans les eaux de surface

Les polluants émergents peuvent potentiellement conduire à une perturbation du milieu récepteur, conséquence de leur activité biologique, de leur persistance ou de leur capacité à s'accumuler dans les organismes (Gavrilescu *et al.*, 2015; Luo *et al.*, 2014). De nombreuses études ont identifié la présence de micropolluants dans les rivières européennes. Loos *et al.* (2009) ont recherché la présence de 34 polluants organiques persistants (POPs) dans plus de 100 rivières situées dans 27 pays de l'union européenne. D'après cette étude, 90% des rivières européennes sont polluées. La Figure I.3 regroupe les principales molécules identifiées dans les rivières européennes lors de cette étude. Parmi celles-ci, les plus fréquemment détectées sont les phénols, les composés perfluorés, les analgésiques, les anticorrosifs ou les pesticides. D'autre part, Bueno *et al.* (2012) ont suivi plus de 100 molécules organiques pendant deux ans à la sortie de cinq stations d'épuration espagnoles. Des molécules identifiées par Loos *et al.* telles que le diclofénac, le naproxène, l'atrazine ou la caféine sont aussi très fréquemment détectées : leur présence à des

concentrations de l'ordre du ng/L au µg/L montre que les traitements actuels ne permettent pas d'éliminer complètement ces molécules qui se retrouvent alors dans le milieu aquatique.



**Figure I.3: principales molécules organiques retrouvées dans les rivières européennes (Loos et al., 2009)**

#### I.1.3.4 Suivi des micropolluants en France

En 2002<sup>1</sup>, 120 STEU ont mis en place un dispositif de surveillance des micropolluants émergents dans les eaux rejetées vers le milieu naturel (action RSDE : Recherche des Substances Dangereuses dans l'Eau). La mise en évidence du rejet d'un grand nombre de substances dangereuses ou prioritaires au sens de la DCE, a conduit les autorités à mettre en place une surveillance renforcée à partir de 2010<sup>2</sup> qui s'inscrit dans le plan national micropolluants (2010-2013) et vise les STEU dimensionnées pour plus de 10000 EH. Plus de 100 molécules sont recherchées dont les phénols (NPE1C, octylphénol, bisphénol A) ou les pesticides (diuron, atrazine, isoproturon...) très fréquemment retrouvés en Europe (Figure I.3).

Bien que les STEU n'aient pas été initialement conçues pour traiter les micropolluants, elles sont néanmoins capables d'arrêter une part de cette pollution, essentiellement par adsorption sur les boues pour les substances hydrophobes, biodégradation (voie biologique), ou dégradation chimique. L'étude Ampère menée en 2010 par l'IRSTEA<sup>3</sup> s'est intéressée aux principales filières

<sup>1</sup> Circulaire du 4 février 2002.

<sup>2</sup> Circulaire du 29 Septembre 2010.

<sup>3</sup> Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture.

de traitement utilisées en France (21 STEU) et conclut qu'environ 50 % des substances quantifiées en entrée de STEU sont éliminées à plus de 70 %. Cependant, certains pesticides polaires (glyphosate, diuron...) ou certains produits pharmaceutiques sont caractérisés de réfractaires (moins de 30 % d'abattement).

*L'exemple d'un bassin hydrologique français*

La Figure I.4 présente les résultats d'une campagne de recherches de 40 micropolluants menée par le BRGM en 2009 sur 80 stations de surveillance de la qualité de l'eau sur le bassin Loire-Bretagne. Près de 100 % des échantillons comprenaient au moins l'une des molécules ciblées. Les plus communes appartiennent à la famille des analgésiques, psychotropes, antiépileptiques et antibiotiques. Cette étude met en évidence l'omniprésence des polluants émergents sur cette zone géographique. Or, ce constat est généralisable à l'ensemble des pays industrialisés où une quantité non négligeable de ces polluants est rejetée dans le milieu naturel.

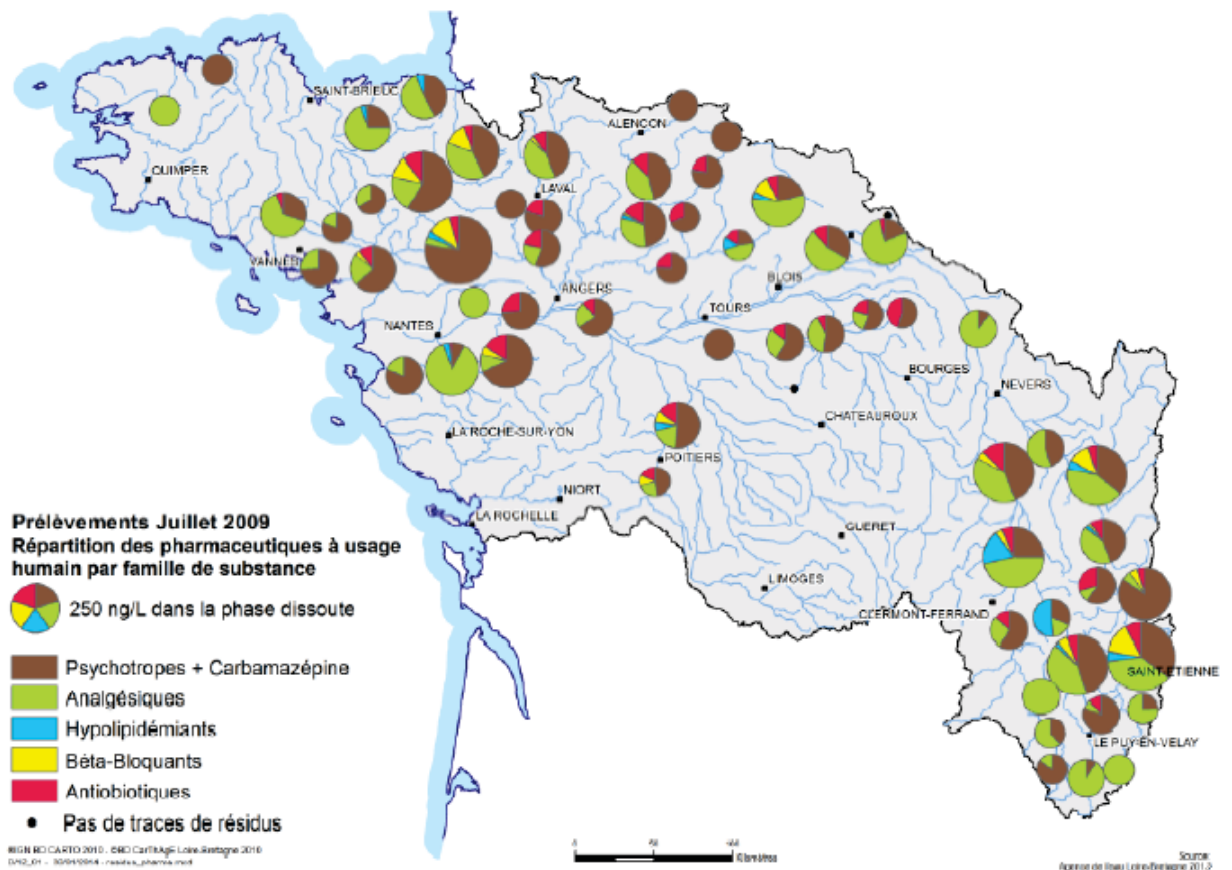


Figure I.4: résultats d'une campagne d'analyse des micropolluants réalisée sur le bassin Loire-Bretagne en 2009.

### I.1.3.5 Classifications des micropolluants

Il n'existe pas de classification officielle pour les micropolluants. Ils sont généralement regroupés en fonction de leur utilisation (produits pharmaceutiques, biocides, rET Ardateurs de flamme...) et parfois en fonction de leurs effets biologiques (perturbateurs endocriniens, génotoxiques, reprotoxiques...). Au niveau européen, plusieurs dizaines de micropolluants sont classés dans des listes dites « prioritaire » ou « de vigilance ». La liste des substances prioritaires européennes (Décision n° 2455/2001/CE), modifiée en juillet 2013, est composée de 45 substances numérotées (ANNEXE 1). Il s'agit de substances dont la dangerosité a été mise en évidence. La liste de vigilance a quant à elle pour objectif d'acquérir plus de connaissances sur 10 substances dans l'éventualité de les intégrer dans la liste des substances prioritaires. Elle comprend notamment un anti-inflammatoire (diclofénac), deux hormones naturelles : l'estrone (E1) et l'estradiol (E2) et une hormone synthétique : l'éthinyl estradiol (EE2). La liste de vigilance européenne est présentée en ANNEXE 2. S'il est établi que des molécules incluses dans la liste de vigilance présentent un risque significatif, elles seront incluses sur la liste des substances prioritaires.

### I.1.3.6 Cas de la réglementation en Suisse

Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2016, la Suisse est le seul pays en Europe à imposer le traitement des micropolluants au niveau des STEU. La loi sur la protection des eaux a été modifiée pour introduire une taxe nationale sur les eaux usées afin de financer les coûts liés à l'élimination des micropolluants dans les 100 plus grandes STEU du pays. La stratégie de contrôle de l'efficacité des traitements repose sur le suivi de 5 molécules sentinelles choisies parmi une liste de 12 substances représentatives. Il s'agit de la carbamazépine, du diclofénac, du sulfaméthoxazole, du benzotriazole et du mécoprop. L'Office Fédéral de l'Environnement (OFEV) a défini un objectif de traitement de 80%. Il est probable que cette réglementation s'étende à d'autres pays européens dans les prochaines années.

---

## I.1.4 La perspective de réutilisation des eaux usées

### I.1.4.1 Pourquoi recycler l'eau ?

La raréfaction des ressources en eau amène à s'intéresser à la possibilité de réutiliser les eaux usées traitées (REUT) pour différents usages (irrigation, industries, zone de loisirs ou même production d'eau potable...). Au niveau mondial, le volume d'eau recyclée atteint aujourd'hui environ 20 millions de m<sup>3</sup>/jour (EUWI, 2007). En Europe, plusieurs pays ont développé de très importants projets de réutilisation des eaux usées traitées. Ainsi l'Espagne produisait près de 350 millions de m<sup>3</sup>/an et l'Italie près de 240 millions de m<sup>3</sup>/an en 2006 contre seulement 7,7 millions de m<sup>3</sup> en France (EUWI, 2007). Les eaux usées traitées constituent des réserves d'eaux potentiellement valorisables, notamment pour l'irrigation et l'industrie. Le recyclage des eaux usées traitées permet de limiter les prélèvements dans le milieu naturel et d'éviter le rejet dans des milieux sensibles. Par ailleurs, il assure un approvisionnement en eau à toute saison même dans



des zones en stress hydrique. Or, il est nécessaire d'obtenir une qualité d'eau compatible avec les usages envisagés (irrigation, recharge de nappes, eau industrielle...). Dès lors, des traitements complémentaires adaptés en sortie de STEU peuvent être nécessaires pour limiter la dissémination de contaminants microbiologiques ou chimiques (micropolluants).

#### I.1.4.2 Réglementation actuelle pour le REUT

Le *Tableau I.2* présente les paramètres bactériologiques requis pour la réutilisation des eaux usées par différents états ou organismes selon les usages envisagés. Les modèles suivis sont principalement les micro-organismes indicateurs de contamination fécale (*E. coli*, coliformes totaux et coliformes fécaux).

**Tableau I.2: niveau microbiologique requis pour la réutilisation des eaux par différents pays ou organismes. Adapté de (Souza *et al.*, 2013).**

Usages	Irrigation légumes à consommer crus	arrosage terrain de sports, golf	Arrosage de Prairies pâturées	Cultures industrielles de céréales
OMS	CF $\leq$ 1.104 UFC/L CT $\leq$ 22 UFC/L	-	-	-
EPA (USA)	OH $\leq$ 1 UFC/L CF $\leq$ 10 UFC/L CT $\leq$ 22 UFC/L	-	OH $\leq$ 1 UFC/L CT $\leq$ 230 UFC/L	CF $\leq$ 2.103 UFC/L
Israël	CT $\leq$ 28 UFC/L	-	-	CT $\leq$ 2,5.103 UFC/L
Italie	CT : 2-20 UFC/L	-	-	-
Espagne	EC : 1.10 <sup>3</sup> -1.10 <sup>6</sup> UFC/L	EC 2.103 UFC/L	-	

CF= Coliformes Fécaux ; CT= Coliformes Totaux ; OH = Œuf d'Helmyntes ; EC : *E. coli* ; UFC = Unité formant colonie.

En France, la réutilisation des eaux usées est définie dans l'Arrêté du 25 juin 2014 modifiant l'arrêté du 2 août 2010. Il existe quatre catégories de qualités d'eau (A, B, C et D) caractérisées par des paramètres physico-chimiques ou bactériologiques différents présentés dans le *Tableau I.3*. Les usages de ces différentes catégories sont visibles en ANNEXE 3. Les abattements sont calculés entre les eaux brutes et les eaux usées traitées. A l'heure actuelle, la réglementation ne concerne pas les micropolluants.

**Tableau I.3: qualité physico-chimique et microbiologique à atteindre pour chaque catégorie d'eau destinée à la réutilisation en France.**

Paramètres	Niveau de qualité sanitaire des eaux traitées			
	A	B	C	D
MES (mg/L)	<15	Conforme à la réglementation des rejets d'eaux usées traitées pour l'exutoire de la station hors période d'irrigation		
DCO (mg/L)	<60			
<i>E. coli</i> (UFC/100 mL)	≤ 250	≤ 10 000	≤ 100 000	-
Entérocoques fécaux (log)	≥ 4	≥ 3	≥ 2	≥ 2
Phages ARN F-spécifiques (log)	≥ 4	≥ 3	≥ 2	≥ 2
Spoires de bactéries anaérobies sulfito-réductrices (log)	≥ 4	≥ 3	≥ 2	≥ 2

Les problématiques de pollutions chimiques ou biologiques peuvent affecter le développement du recyclage de l'eau. La mise en place de traitements efficaces capables de répondre aux exigences sanitaires et environnementales doit être considérée non seulement pour les STEU de grande taille mais également pour les installations plus petites.

### I.1.5 Les perspectives de traitement

Une large part des eaux de surface des pays industrialisés présente une contamination par les micropolluants. Les STEU constituent un point d'entrée majeur de ces molécules d'origine anthropique dans l'environnement mais ne sont pas conçues pour les traiter. Cependant, à ce stade de l'avancée des connaissances, la présence de molécules chimiques variées ne permet pas d'évaluer précisément le risque sanitaire ou environnemental encouru. Il est important de cibler les molécules les plus néfastes afin de proposer des traitements adéquats et économiquement réalistes. Ces traitements ont nécessairement un coût mais la qualité de l'eau produite et la possibilité de la réutiliser pour divers usages peuvent engendrer des bénéfices environnementaux, sanitaires et économiques importants à prendre en compte et à estimer.

Les traitements appliqués doivent permettre d'obtenir une eau de haute qualité bactériologique et chimique en minimisant l'investissement de départ et les coûts opérationnels. Il existe déjà des systèmes de traitement très performants comme les traitements membranaires (ultra et nanofiltration), l'ozonation et l'ozonation couplée à l'adsorption sur charbon actif. Ces systèmes ont fait leur preuve sur des STEU de grandes tailles ( Besnault *et al.*, 2014; Bui *et al.*, 2016), notamment en Suisse. Cependant, il n'existe à ce jour pas d'étude portant sur les petites et moyennes STEU (< 10 000 EH). Pourtant, elles constituent un nombre important d'installations en France et sont autant d'unité de production d'eau recyclée utilisable localement pour l'irrigation ou l'industrie. Les contraintes économiques et humaines sur ce type de structures sont très différentes de celles des grandes installations. La mise en place d'un traitement complémentaire doit être non seulement abordable pour les collectivités gérant les STEU mais aussi fiable et autonome du fait de l'absence de personnel technique permanent. Au regard de ces contraintes d'une part et des objectifs de traitement d'autre part, la présente étude s'est tournée vers la technologie de traitement par UV. Ce type de technologie est commun en sortie de STEU lorsque la qualité bactériologique des eaux doit être améliorée avant rejet vers le milieu récepteur.

C'est le cas dans les zones dites sensibles ou à proximité des zones de baignade. D'autre part, les eaux usées traitées présentent une turbidité et une transmittance compatible avec le traitement UV. Enfin, des procédés d'oxydation avancée à base d'UV ont récemment été testés pour l'élimination des micropolluants réfractaires et présentent des résultats prometteurs. La partie suivante décrira ainsi les différentes utilisations de l'UV dans le traitement de l'eau. Dans un premier temps, la désinfection sera abordée avant de s'intéresser à la photolyse UV et aux procédés d'oxydation avancée.

## I.2 Capacités de traitement par les UV

---

Cette partie met en avant les différentes applications du traitement UV en décrivant d'une part les aspects techniques, la réglementation actuelle sur cette technologie ainsi que l'efficacité et les points faibles du traitement. D'autre part, un état de l'art est réalisé sur l'utilisation de la photolyse UV pour éliminer les micropolluants organiques.

---

### I.2.1 La désinfection des eaux usées par les UVC

#### I.2.1.1 Principe de la désinfection UV

Les lampes UVC basse pression qui émettent un rayonnement à 254 nm sont utilisées pour la désinfection de l'eau car l'ADN et les différents ARN des microorganismes absorbent fortement à une longueur d'onde proche de 260 nm. L'énergie apportée par le rayonnement UV engendre des modifications de liaisons entre les bases azotées. En temps normal, l'adénosine et la guanine, qui sont des bases puriques, se lient à leur base complémentaire pyrimidiques thymine et cytosine, respectivement. Lors de l'exposition d'une cellule aux UV, des liaisons entre deux thymines adjacentes peuvent se former (Kielbassa *et al.*, 1997). Ces dimères empêchent le mécanisme de réplication des cellules et conduisent à leur inactivation (Lindenauer et Darby, 1994). Les UVC agissent efficacement sur un grand nombre de micro-organismes unicellulaires (virus, bactéries, protozoaires) ou multicellulaires (helminthes) mais avec des doses UV différentes car leur sensibilité diffère. L'UV peut se substituer aux produits de désinfection chimique comme le chlore et présente l'avantage de ne pas modifier les paramètres physico-chimiques de l'eau traitée. Il a aussi la capacité d'inactiver des micro-organismes résistants au chlore tels que les protozoaires *Cryptosporidium parvum* ou *Giardia* (Linden *et al.*, 2002).

#### I.2.1.2 Réglementation sur les appareils UV destinés à la désinfection UV

En Europe, l'Allemagne et l'Autriche sont motrices en termes de réglementation relative aux traitements UV. L'ÖNORM M 5873-1 (2001), norme en usage en Autriche, impose que les appareils de désinfection UV émettent une dose minimale de 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Cette dose permet d'inactiver la plupart des pathogènes aquatiques (Hijnen *et al.*, 2006). En France, les réacteurs UV destinés au traitement de l'eau de consommation humaine sont régis par l'arrêté du 9 octobre 2012, sur la base des recommandations de l'ÖNORM, ils doivent garantir la délivrance d'une dose de réduction équivalente (DRE) minimale de 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Cette dose référence est aussi appliquée dans le cas d'un traitement de désinfection tertiaire en STEU (zone sensible). L'ANSES<sup>4</sup> est

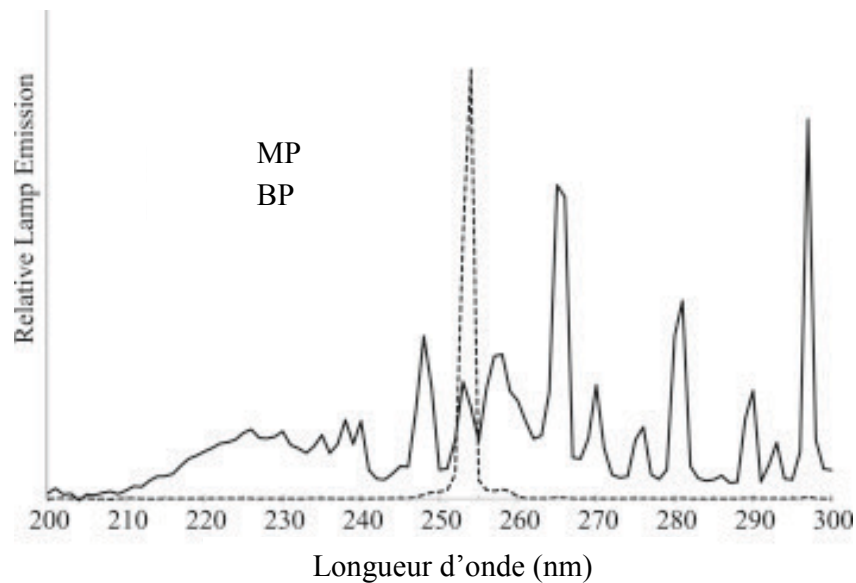
---

<sup>4</sup> ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

chargée d'évaluer les demandes d'autorisation de mise sur le marché des appareils développés par les constructeurs.

### I.2.1.3 Les différents types de lampe UVC

Pour atteindre la dose réglementaire de  $40 \text{ mJ/cm}^2$ , les lampes à vapeur de mercure basse pression (BP) ou moyenne pression (MP) sont communément utilisées en désinfection : ces deux types de lampes sont comparés dans ce paragraphe. De plus, l'intérêt pour des technologies UV sans mercure s'accroissant, celles-ci sont également évoquées. Les lampes basse et moyenne pression possèdent des spectres d'émission très différents, comme l'illustre la *Figure I.5*.



**Figure I.5: spectres d'émission des lampes UVC basse (BP) et moyenne (MP) pressions (Poepping *et al.*, 2014)**

L'intérêt des lampes BP en désinfection est qu'elles émettent un rayonnement monochromatique centré sur 253,7 nm. Ainsi, près de 95% de l'énergie est émise à cette longueur d'onde dite germicide. Pour une utilisation de l'UV en désinfection de l'eau, la norme autrichienne ONORM M.5973-1 (ONORM, 2001) indique que l'émission à 253,7 nm doit représenter au moins 85 % de l'intensité UVC totale (200 - 280 nm). Pour ce qui est des conditions de fonctionnement, les lampes à basse pression atteignent une température d'environ 40°C en surface et consomment 0,5 à 0,6 Watt par centimètre de longueur de lampe (ANSES, 2010). L'énergie est donc peu dissipée sous forme de chaleur. Cependant l'usage des lampes BP, en raison de leur faible puissance, est limité au traitement de débits de l'ordre de 2 à 3 m<sup>3</sup>/h (ANSES, 2010). Le traitement des débits plus importants nécessiterait un très grand nombre de lampes.

Les lampes UVC MP émettent quant à elles un rayonnement polychromatique entre 200 nm et 300 nm avec les pics d'émission les plus importants situés entre 240 et 280 nm. La large gamme de longueurs d'ondes engendrée permet d'endommager l'ADN mais également de provoquer des réactions photochimiques sur les protéines et les enzymes ( $\lambda < 240 \text{ nm}$ ). Ces lampes disposent généralement de gaines de quartz dopées en titane qui coupent toutes les

longueurs d'ondes inférieures à 230 nm afin de limiter la formation de sous-produits comme les nitrites ou l'ozone. Une partie de l'énergie est donc perdue. Cependant, elles sont particulièrement adaptées pour traiter de gros volumes. Leur intensité étant plus élevée et leur taille plus petite que celles des BP, les lampes MP sont moins encombrantes et un plus faible nombre est nécessaire.

Les principales différences entre lampes BP et MP sont résumées dans le *Tableau I.4*. Dans une optique de désinfection en petites STEU, la comparaison est favorable aux lampes basse pression. Elles sont plus adaptées aux petits débits et économiquement moins gourmande en énergie. Leur longue durée de vie permet de limiter les coûts de maintenance et assure grande autonomie du système.

**Tableau I.4: avantages et inconvénients des lampes BP et MP dans l'optique d'une désinfection de l'eau**

<b>Lampe basse pression (BP)</b>	<b>Lampe moyenne pression (MP)</b>
Faible puissance émise (< 0,3-0,5 W/cm)	Puissance importante émise (> 30 W/cm)
Emission: 253,7 nm	Emission: 200-300 nm
Haute efficacité énergétique: >35%	Faible efficacité énergétique: < 18%
Longue durée de vie: 12 à 16000 heures	Durée de vie relativement faible : 8000 heures
Pression mercure : 1 Pa	Pression mercure : 10 kPa
Température surface lampe : 40 °C	Température surface lampe : 600-900 °C
Grande taille	Peu encombrante
Faible coût électrique : 0,28 euros/ m <sup>3</sup> (Rueda-Márquez <i>et al.</i> , 2016)	Coût électrique important : 1,73 euros/m <sup>3</sup> (Rueda-Márquez <i>et al.</i> , 2016)

En rouge les désavantages et en vert les avantages dans la perspective d'une utilisation en désinfection de l'eau en petite STEU.

#### I.2.1.4 Technologies UV sans mercure

Parmi les technologies UV sans mercure, les LED UV ont rapidement évolué ces dernières années et s'avèrent être une technologie UV prometteuse pour la désinfection de l'eau (Song *et al.*, 2016). Certaines LED sont capables d'émettre un rayonnement proche de 254 nm. L'absence de mercure, la fiabilité et la durée de vie des LED sont des avantages majeurs. Néanmoins, la faible puissance des LED actuelles limite encore leur utilisation à plus grande échelle. (Oguma *et al.*, 2013; Würtele *et al.*, 2011).

#### I.2.1.5 Efficacité de désinfection des UV sur différents micro-organismes

L'effet des UV sur les microorganismes varie selon les espèces (Hijnen *et al.*, 2006), comme le montre le *Tableau I.5*. Si pour de nombreuses espèces de bactéries, des taux d'abattement supérieurs à 4 log (facteur 10000) sont atteints à des doses d'exposition inférieures à 40 mJ/cm<sup>2</sup>, il existe cependant des disparités. Certaines souches bactériennes comme *Vibrio cholerae* sont très sensibles aux UV, d'autres souches telles que les streptocoques fécaux présentent une résistance plus élevée. De plus, les spores bactériennes sont significativement plus

résistantes aux rayonnements UV : des doses supérieures à 40 mJ/cm<sup>2</sup> sont nécessaires pour obtenir des abattements d'un facteur cent pour les spores de *Bacillus anthracis* et plus de 80 mJ/cm<sup>2</sup> sont requis pour abattre d'un facteur 10000 les spores de *B. subtilis* (Rose et O'Connell, 2009). Par ailleurs, les virus sont plus résistants que les bactéries, et particulièrement les adénovirus dont certains sérotypes nécessitent des doses UV supérieures à 180 mJ/cm<sup>2</sup> pour un abattement de 3 log.

**Tableau I.5: Efficacité des rayonnements UV sur la réduction du nombre de bactéries cultivables (adapté de Hijnen *et al.*, 2006).**

Bactéries	Amplitude des doses UV testées en mJ/cm <sup>2</sup>	Réduction maximale en log
Salmonella typhi	2-10	5,6
Campylobacter jejuni	0,5-6	5,3
Yersinia enterocolitica	0,6-5	5
Shigella dysenteriae	0,1-5	5,9
Shigella sonnei	3-8	4,7
Vibrio cholerae	0,6-4	5,8
Legionella pneumophila	1-12	4,4
Legionella pneumophila	0,5-3	3
Escherichia coli 0:157	1-7	5,5
Escherichia coli	1-15	6
Streptococcus faecalis	2,5-16	4,6
Bacillus subtilis (spores)	5-78	4

Les résultats présentés ici sont issus d'études menées en laboratoire : d'une part de tels abattements ne peuvent être atteints que lorsque la transmittance de l'eau est importante, et d'autre part ces évaluations ne prennent pas en compte le fait que les bactéries peuvent être plus résistantes lorsqu'elles sont sous forme agrégée (Caron *et al.*, 2007). Enfin, l'évaluation de la désinfection est ici basée sur le dénombrement des bactéries cultivables. Ce comptage de colonies sur des milieux nutritifs est d'ailleurs la méthode normalisée classiquement employée pour évaluer l'efficacité d'un traitement de désinfection par suivi des germes témoins de contamination fécale que sont *E. coli*, les coliformes totaux ou les streptocoques fécaux. La mesure de l'inactivation de ces bactéries spécifiques ne garantit pas l'inactivation d'autres espèces ou groupes d'espèces bactériennes. De plus, certaines bactéries cultivables sur ces milieux peuvent ne plus croître après une exposition aux UV mais maintenir leur capacité infectieuse (Jungfer *et al.*, 2007). D'autres méthodes seraient donc nécessaires pour évaluer l'abattement des bactéries viables mais non cultivables.

#### I.2.1.6 Limites de la désinfection UV

Certains micro-organismes ont la capacité de réparer les dommages causés par les UV. Ils peuvent survivre assez longtemps pour que des mécanismes de réparation se mettent en place. Les deux mécanismes les plus courants sont la photoréactivation et la réparation dans l'obscurité (*dark repair*).

- *Photoréactivation*

La photoréactivation permet d'éliminer les dimères de thymine qui empêchent la réplication de l'ADN cellulaire (Oguma *et al.*, 2001). Cette réaction est catalysée par l'enzyme photolyase qui nécessite de la lumière. Guo *et al.*, (2009) ont observé qu'en appliquant une dose de 40 mJ/cm<sup>2</sup>, le pourcentage de photoréactivation des coliformes totaux était inférieur à 1 % quelle que soit la lampe UV utilisée (BP ou MP). Dans une autre étude (2011), les mêmes auteurs ont étudié la croissance et les réparations potentielles de trois espèces bactériennes (*E. coli*, coliformes fécaux et *B. subtilis*) dans l'effluent d'une STEU soumis à un traitement UV BP. Dans les conditions de l'étude, le pourcentage de photoréactivation le plus élevé a été obtenu pour *E. coli* (29 %), il atteint 15 % pour les coliformes fécaux mais est très faible dans le cas de *B. subtilis*.

- *Dark repair (réparation à l'obscurité)*

Les bactéries utilisent différents mécanismes de réparation différents de type « dark repair ». (Jungfer *et al.*, 2007). Ils sont tous régulés par l'expression du gène *recA*. Ce gène est activé lorsque la cellule est soumise à un stress, en particulier à des radiations UV, et entraîne l'activation de plus de 20 autres gènes capables d'initier la réparation cellulaire. Le phénomène de « dark-repair » est majoritairement observé après irradiation UV par des lampes BP, quelle que soit la dose UV appliquée dans la gamme 10 à 60 mJ/cm<sup>2</sup> (Zimmer-Thomas *et al.*, 2007).

### I.2.1.7 Conclusion

Les lampes basses pression sont capables d'inactiver une large gamme de micro-organismes. Cependant, une désinfection efficace devrait conduire à la lyse des cellules bactériennes évitant ainsi les mécanismes de réparation. Il est alors nécessaire de pouvoir suivre la viabilité des bactéries et non uniquement leur capacité de croître sur un milieu nutritif. Le suivi de la concentration en ATP intracellulaire est une méthode d'analyse de plus en plus utilisée pour suivre l'efficacité de désinfection. Seules les micro-organismes vivants en produisent (Hammes *et al.*, 2010; Kong *et al.*, 2015). D'autre part, le marquage cellulaire offre aussi la possibilité de différencier les bactéries mortes des vivantes (Hoefel *et al.*, 2003). Ces méthodes de suivi seront envisagées dans le cadre de cette étude.

---

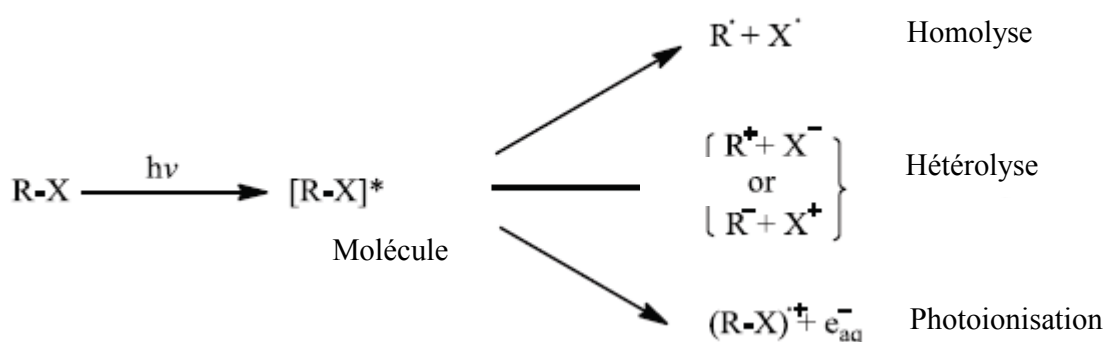
## I.2.2 La dégradation des micropolluants par photolyse UV

Le pouvoir oxydant des UV utilisé en désinfection permet aussi de dégrader un grand nombre de molécules organiques qui absorbent dans l'UV. Cette propriété a été étudiée afin de l'exploiter en traitement des eaux usées. De nombreux paramètres (qualité de l'eau, dose UV, température...) entrent en jeu et influent sur la dégradation des molécules cibles. Dans cette bibliographie, seule la photolyse induite par les lampes basses pressions est évoquée. En effet, les propriétés et le coût de ces lampes sont plus adaptés pour une utilisation dans les petites STEU.



### I.2.2.1 Principe de la photolyse UV

Le rayonnement UVC est capable d'induire la dégradation de molécules organiques par photolyse directe selon trois voies principales de dégradation, comme indiqué sur la *Figure I.6* : le rayonnement UV induit un état d'excitation de la molécule cible qui va entraîner soit une rupture homolytique et la formations de radicaux, soit une rupture hétérolytique générant un anion et un cation, soit une photoionisation générant un ion et un électron. L'absorption des radiations UV est principalement due à la présence de groupements chromophores. La capacité d'une molécule à absorber les UVC à 254 nm dépend de son coefficient d'extinction molaire à 254 nm ( $\epsilon_{254 \text{ nm}}$ ), exprimé en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Plus il est important, plus la molécule est susceptible d'être photolysée. La photolyse UV dépend également du rendement quantique ( $\Phi$ ), exprimé en  $\text{Einstein}\cdot\text{s}^{-1}$ , qui traduit la capacité de la molécule à être transformée par photon absorbé. Ces paramètres photochimiques permettent d'avoir une première idée de la sensibilité d'une molécule à la photolyse UV.



**Figure I.6:** mécanismes chimiques de dégradation par photolyse UV,

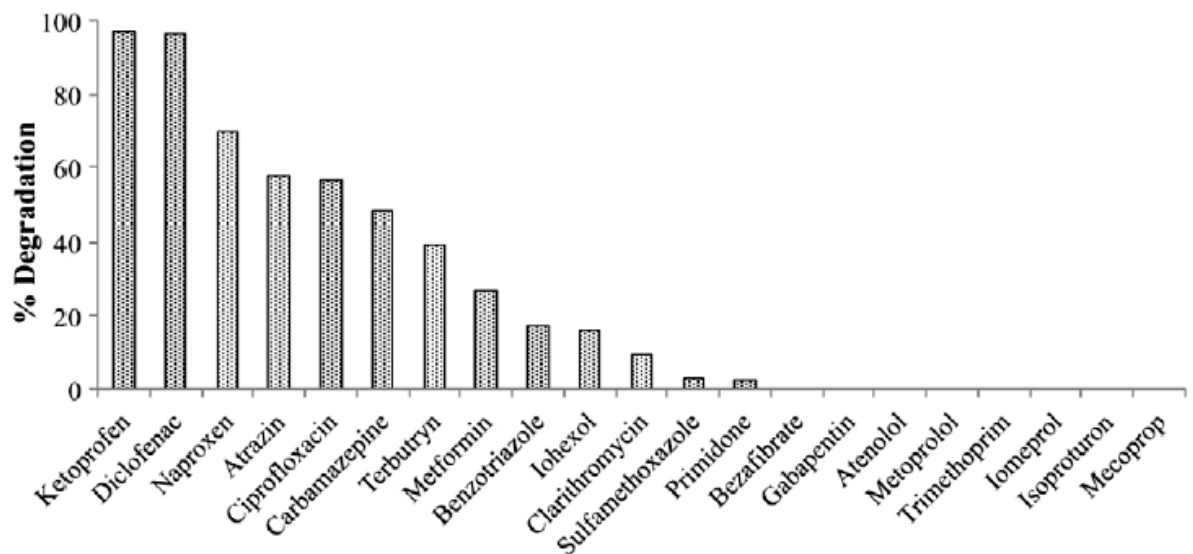
### I.2.2.2 Dégradation des micropolluants organiques

L'étude de la dégradation des molécules organiques par photolyse UV à l'échelle du laboratoire est principalement effectuée dans des conditions très contrôlées avec des concentrations initiales en polluants importantes (de l'ordre du mg/L), largement au-dessus des concentrations environnementales ( $\mu\text{g}\cdot\text{ng}/\text{L}$ ). Des appareils à faisceaux UV collimatés ou de petits réacteurs UV ( $< 1 \text{ L}$ ) sont utilisés en conditions statiques. Ces études permettent de déterminer les cinétiques de dégradation précises mais prennent peu en compte les contraintes liées aux conditions réelles (débit, temps de contact, complexité de la matrice). Les travaux relatifs à la dégradation de micropolluants par photolyse sont nombreux et ciblent notamment les produits pharmaceutiques (Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2009), les pesticides (Reddy et Kim, 2015; Rifai, 2013), ou les hormones (Chen *et al.*, 2007; Rosenfeldt et Linden, 2004). Les travaux publiés portent le plus souvent sur des systèmes monocomposés et montrent des dégradations allant de 0 à 100% selon la dose UV appliquée ou la matrice utilisée (Yang *et al.*, 2013). Or, la dégradation des molécules par photolyse UV (254 nm) dépend de leur capacité à absorber à cette longueur d'onde mais aussi de la dose UV appliquée et de la qualité de la matrice traitée qui influence notamment la turbidité et la transmittance. Pour ce qui est de la dose UV, celle utilisée en désinfection ( $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) n'est pas suffisante pour dégrader les polluants

organiques. Pour obtenir des rendements de dégradation supérieurs à 80%, il est nécessaire d'appliquer des doses UV au moins 5 fois supérieures à la dose réglementaire de désinfection (Kruithof *et al.*, 2007). Par exemple, l'un des micropolluants les plus photosensibles est le diclofénac. Dans certaines conditions (eau ultrapure, lampe basse pression), une dose de 230 mJ/cm<sup>2</sup> peut entraîner son élimination totale quel que soit le type de lampe UV (BP ou MP) (Kim et Tanaka, 2009). D'autres micropolluants sont très peu sensibles à la photolyse UV. C'est le cas notamment des estrogènes, du bisphénol A ou de la carbamazépine (Wols et Hofman-Caris, 2012). La principale limite des études à l'échelle du laboratoire est le risque de surestimer la dégradation des micropolluants dans ces conditions contrôlées. En effet, dans le cas d'une solution contenant un seul micropolluant dans une solution d'eau ultra pure, ce dernier va recevoir plus d'énergie issue du rayonnement UV que ce qu'il recevrait dans une solution en mélange et dans une matrice complexe. Dans le cas d'irradiation de matrices complexes comme les eaux de STEU, le rayonnement UV est d'une part fortement absorbé par la matière organique dissoute (composés humiques notamment) et peut donc limiter la dégradation des micropolluants cibles (Michael-Kordatou *et al.*, 2015; Weishaar *et al.*, 2003). Mais d'autre part, les molécules non ciblées qui absorbent le rayonnement UV peuvent aussi conduire à l'initiation d'une série de réactions qui aboutissent à la production d'espèces oxygénées très réactives appelées radicaux libres. Ces radicaux vont attaquer d'une manière non spécifiques les molécules organiques, dont les micropolluants et contribuer indirectement à leur élimination : c'est la photolyse indirecte (Rozati *et al.*, 2002).

L'effet de la matrice et l'effet « mélange » se vérifient notamment pour les hormones (Chen *et al.*, 2007) ou les produits pharmaceutiques comme le diclofénac (Salgado *et al.*, 2013). Dans ces études, les taux de dégradation sont systématiquement plus faibles lorsque les molécules étudiées sont en mélanges et/ou dans des eaux naturelles par comparaison aux taux de dégradation obtenus dans une matrice simple (eau ultrapure) ou en mono composé.

Si l'étude de la dégradation des micropolluants en conditions réelles est plus complexe, elle est tout de même indispensable pour mieux évaluer l'effet des différents traitements dans des pilotes à taille réelle. Dans ces conditions, les taux de dégradation obtenus par photolyse UV en sortie de STEU (matrice complexe) peuvent également varier de 0 à 100 % selon les études et les conditions expérimentales (dose UV, temps d'exposition, paramètres physico-chimiques de l'eau...) (Wols et Hofman-Caris, 2012; Yang *et al.*, 2013). La *Figure I.7* présente les taux de dégradation obtenus par De la Cruz *et al.* (2013) pour une vingtaine de micropolluants endogènes détectés en sortie de STEU et soumis à un rayonnement UVC basse pression (temps de séjour de 44 s, débit de 4 m<sup>3</sup>/h et une puissance UV de 70 W/m<sup>2</sup>). Les anti-inflammatoires (kétoprofène, diclofénac) qui présentent la plus forte sensibilité à la photolyse sont dégradés à plus de 80%. Cependant la majorité des micropolluants suivis sont peu (< 60%) ou pas dégradés. Dans l'étude de Kim *et al.* (2009), une dose UV environ 4 fois plus importante (923 mJ/cm<sup>2</sup>) est appliquée et permet d'obtenir des taux de dégradation proches de 100% pour des molécules qui étaient faiblement dégradées dans l'étude de De la Cruz *et al.* (2013) C'est le cas du naproxène ou du sulfaméthoxazole dont l'élimination est totale alors qu'ils étaient dégradés à hauteur de 60% et 5%, respectivement dans l'étude précédente. Néanmoins, 16 des 22 molécules suivies par Kim *et al.* présentent des taux de dégradation inférieurs à 50%. A une dose d'environ 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, Kruithof *et al.* (2007) obtiennent des taux de dégradation compris entre 18% (acide trichloracétique) et 70% (atrazine) sur une eau de STEU. Force est de constater que le taux d'abattement de 80% préconisé par la Suisse n'est pas atteint : la photolyse seule ne semble pas pouvoir constituer un traitement tertiaire pour l'atteinte de cet objectif de traitement.



Débit de 4 m<sup>3</sup>/h , puissance UV= 70 W/m<sup>2</sup>

Figure I.7: dégradation d'une sélection de micropolluants par photolyse UV en sortie de STEU. (De la Cruz *et al.*, 2013)

### I.2.3 Conclusion

Même si différentes études mettent en évidence la capacité de la photolyse UV à très bien éliminer certaines molécules organiques telles que les analgésiques (diclofénac, naproxène, ketoprofen...) en conditions réelles (eau usée, temps de contact de quelques secondes), ce type de traitement est efficace sur un nombre limité de molécules, et ceci, malgré le phénomène de photolyse indirecte. Cependant, d'autres traitements à base d'UV existent et sont plus efficaces pour dégrader les micropolluants organiques. Il s'agit des procédés d'oxydation avancée (POA), basés sur la production d'espèces oxygénées très réactives. Le principal POA utilisé actuellement associe l'UV au peroxyde d'hydrogène et est prometteur quant à sa capacité de désinfection et de dégradation des micropolluants réfractaires.

## I.3 Capacités de traitement par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

---

La difficulté de traiter certains micropolluants organiques conduit à s'intéresser aux procédés d'oxydation avancée. Dans un premier temps, leur principe est décrit avant de se concentrer sur l'efficacité du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tant au niveau de la désinfection que de l'élimination des micropolluants. La problématique des sous-produits de dégradation est particulièrement évoquée ainsi que l'importance d'évaluer ce procédé de traitement sur des matrices réelles.

---

### I.3.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

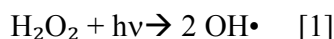
Les POA produisent des radicaux hydroxyles (OH•), espèces oxygénées très actives capables de réagir rapidement et de manière non spécifique sur de nombreuses molécules organiques, même difficilement oxydables par voie biologique ou par traitements chimiques conventionnels. D'autres radicaux ou espèces oxygénés tels que les radicaux superoxydes (O<sub>2</sub>•-) ou hydroperoxyde (HO•-) peuvent aussi être impliqués mais le radical hydroxyle est le plus réactif (Munter, 2001). Les POA peuvent théoriquement conduire à une minéralisation complète avec production de CO<sub>2</sub>, d'H<sub>2</sub>O et d'ions inorganiques comme produit finaux. Généralement, la minéralisation complète n'est jamais atteinte ou nécessite un temps de traitement trop important. Les POA peuvent être classés selon la voie par laquelle ils génèrent des radicaux hydroxyles : chimique, électrochimique, sonochimique et photochimique (Babuponnusami et Muthukumar, 2014). Ils peuvent être caractérisés d'homogènes ou d'hétérogènes selon qu'ils s'appliquent en phase aqueuse simple ou qu'ils nécessitent un catalyseur (TiO<sub>2</sub>, ZnO...) (Oliveira *et al.*, 2014).

Les POA les plus utilisés et les plus étudiés se basent sur l'UV ou l'ozone (O<sub>3</sub>) et combinent par exemple le peroxyde d'hydrogène et l'UV (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'ozone et l'UV (O<sub>3</sub>/UV), mais également la réaction Fenton en combinaison avec l'UV (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Esplugas *et al.*, 2002; Labas *et al.*, 2008; Sichel *et al.*, 2011; Zaviska *et al.*, 2009). Plus récemment, la combinaison du persulfate et de l'UV (UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) ou encore l'utilisation de photocatalyseur comme l'oxyde de titane (UV/TiO<sub>2</sub>) ont particulièrement attiré l'attention (Antoniou and Andersen, 2015; Chong *et al.*, 2010; Olmez-Hanci *et al.*, 2014).

Le double objectif de désinfection et de traitement de l'eau conduit à s'intéresser aux POA à base d'UV. Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est parmi les plus étudiés et est déjà installé sur certaines grandes STEU (Canada, USA ou Hollande) pour traiter les micropolluants. Ce procédé reste coûteux mais sa fiabilité et son efficacité sur un large spectre de micropolluants en font une technologie prometteuse. A ce jour, aucune étude ne s'est intéressée véritablement à l'adaptation de cette technologie aux petits débits dans la perspective de désinfecter et traiter les micropolluants en petites et moyennes STEU. Pourtant, le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> semble être un choix pertinent, particulièrement pour les STEU déjà équipée de réacteur UV pour la désinfection.

### I.3.1.1 Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est basé sur l'absorption des photons UV par le peroxyde d'hydrogène. L'activation photochimique induit une rupture homolytique de la liaison O-O qui engendre la formation de deux radicaux hydroxyles selon l'équation [1] :

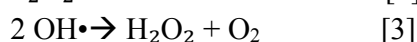


La photolyse du peroxyde d'hydrogène s'effectue à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm. L'absorption du peroxyde d'hydrogène est relativement faible à 254 nm (lampe BP) ( $\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ce qui limite la production de radicaux hydroxyles à cette longueur d'onde. Il est à noter que la production des radicaux hydroxyles entraîne également d'autres réactions secondaires qui participent aussi à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Crissot, 1996). Par exemple, le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec un radical hydroxyle et former le radical HO<sub>2</sub>• (radical perhydroxyle).

Les radicaux hydroxyles formés sont des espèces composées d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène possédant un électron non apparié sur son orbitale externe. Ils ont une durée de vie très courte ( $\approx 10^{-9}$  s) et un potentiel d'oxydoréduction de 2,81 V qui les place parmi les oxydants les plus puissants juste après le fluor (3,03 V) (Zaviska *et al.*, 2009). Ils réagissent de manière non sélective avec la plupart des polluants organiques mais réagissent plus rapidement avec des liaisons non saturées et engendrent l'ouverture des cycles aromatiques (Putois, 2012). Leur vitesse de formation dépend de plusieurs facteurs :

- le pH,
- la dose d'oxydant,
- les caractéristiques des lampes UV,
- les caractéristiques physico-chimiques de la matrice traitée (transmittance, turbidité).

Des composés organiques ou inorganiques présents dans l'eau à traiter ont la capacité d'agir comme inhibiteurs de radicaux hydroxyles. Ils constituent la limite principale de l'efficacité des POA car ils vont réagir avec les radicaux hydroxyles qui ne seront plus disponibles pour dégrader les molécules cibles. Leur présence nécessite donc de plus forte dose d'oxydant ou d'UV dans le cas d'un traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, augmentant les coûts du procédé. Les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates, les hydrogénophosphates ou les nitrites (Rosario-Ortiz *et al.*, 2010; Rosenfeldt *et al.*, 2007). La majorité des eaux naturelles contiennent ces composés. Ils doivent être pris en compte lors de l'optimisation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. D'autre part, une autre limite du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réside dans la concentration en oxydant : une forte concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être contreproductive. En effet, à un certain seuil, ce composé va lui-même agir comme inhibiteur de radicaux hydroxyles selon les réactions [2] et [3].



Le radical perhydroxyle (HO<sub>2</sub>•) formé lors de la réaction [2] est moins réactif que le radical hydroxyle. Dès lors, dans la perspective de l'optimisation d'un traitement par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la

concentration en oxydant devra faire l'objet d'une grande attention pour éviter ce type de réaction secondaire non souhaitée.

Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est simple d'utilisation (Chong *et al.*, 2010) et a la particularité de pouvoir à la fois éliminer les micro-organismes (bactéries, virus, protozoaires (Bounty *et al.*, 2012; Koivunen et Heinonen-Tanski, 2005; Souza *et al.*, 2013)) et traiter les contaminants organiques. Il a notamment été largement étudié sur diverses molécules (antibiotiques, produits de soins, résidus de médicaments, phtalates, bisphénol A...) (Kim *et al.*, 2009; Köhler *et al.*, 2012; Wols et Hofman-Caris, 2012; Yang *et al.*, 2013).

---

## I.3.2 Désinfection par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### I.3.2.1 Efficacité du procédé

L'UV et le peroxyde d'hydrogène sont utilisés indépendamment pour la désinfection grâce à leurs propriétés oxydantes. Néanmoins, la capacité des microorganismes à réparer les dommages causés par ces méthodes de désinfection (photoréparation, dark repair...) conduisent à s'intéresser à des procédés plus performants, notamment dans une perspective de recyclage de l'eau (Kruithof *et al.*, 2007). Peu d'études se sont intéressées à l'inactivation des micro-organismes par oxydation radicalaire. Ijpelaar *et al.* (2010) ont montré une inactivation de plus de 8 log du phage MS2 ( $\lambda=254$  nm, 450 mJ/cm<sup>2</sup> + 10 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Mamane *et al.* (2007) ont utilisé un rayonnement UV > 295 nm (UVA et B) pour limiter la désinfection par photolyse directe et étudier spécifiquement la désinfection par oxydation radicalaire sur différents micro-organismes dans une eau de surface : l'inactivation de *B. subtilis* et du bactériophage T4 n'a pas été améliorée avec l'ajout de 25 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport à la photolyse UV, contrairement à celle du bactériophage T7 (+ 1 Log) et du phage MS2 (+2,5 Log). Concernant les eaux usées traitées, l'étude de Souza *et al.* (2013) montre que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inactive 100% de *E. coli* et des spores de bactéries sulfito-réductrices suivies dans l'étude après 5 minutes d'exposition ( $\lambda=254$  nm, puissance UV= 8,04 mW.cm<sup>-2</sup> + 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

### I.3.2.2 Limites et perspectives méthodologiques

La majorité des études s'appuient sur des techniques microbiologiques conventionnelles (culture sur milieux) qui ne prennent en compte qu'une infime fraction des micro-organismes présents dans les eaux résiduaires. L'utilisation de méthodes renseignant sur la viabilité des micro-organismes permet d'évaluer plus précisément le niveau d'efficacité des traitements. Penru *et al.* (2012) utilisent notamment la méthode de dosage de l'ATP (BacTiter-Glo™ Assay, Promega) pour déterminer l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en désinfection de l'eau de mer. Cette méthode est basée sur le dosage de l'Adénosine Triphosphate (ATP) qui n'est produite que par les cellules vivantes. D'autres travaux ont recours à la cytométrie de flux qui permet de mesurer des cellules marquées préalablement selon leur état (mortes ou vivantes). C'est une méthode d'évaluation performante, difficile à mettre en place au regard des équipements nécessaires (Cytomètre de flux), mais qui pourrait être normalisée dans les prochaines années (Foladori *et al.*, 2007; Hammes *et al.*, 2010). L'utilisation de ces méthodes pour l'évaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

permettrait de valider plus précisément la performance de désinfection. Elles seront considérées dans la présente étude.

---

### I.3.3 Dégradation des micropolluants organiques

#### I.3.3.1 Etudes en laboratoire

A l'échelle du laboratoire, l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été évaluée sur un large spectre de micropolluants organiques étudiés le plus souvent en systèmes monocomposés mais aussi en mélanges, et présente une efficacité accrue par rapport à la photolyse (Yang *et al.*, 2013). L'efficacité de dégradation dépend des lampes (MP ou BP) et des matrices utilisées dans les études. Ijpelaar *et al.* (2010) ont calculé l'énergie nécessaire pour abattre 90 % de 23 molécules ciblées par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ont constaté que les lampes BP ont une efficacité énergétique 30 à 50 % plus performantes que les MP (pour une concentration de 10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Ceci est principalement dû à la capacité des lampes BP de mieux convertir l'énergie en UVC. Cependant, les capacités de dégradation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dépendent fortement des structures chimiques et de la sensibilité des molécules organiques aux radicaux hydroxyles. Les paramètres photochimiques des molécules, à savoir le coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon_{254\text{ nm}}$ ) et le rendement quantique ( $\phi$ ), interviennent au même titre que la constante de vitesse de réaction des radicaux libres  $k(\text{OH}\cdot)$  (Wols and Hofman-Caris, 2012). Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est moins efficace dans les matrices chargées en matières organique (eau de STEU artificielle ou eau de STEU) que dans celles peu ou pas chargée (eau ultrapure, eau déminéralisée...) (Pereira *et al.*, 2012; Salgado *et al.*, 2013). Deux phénomènes peuvent justifier cette constatation expérimentale. D'une part, la matière organique peut contenir des inhibiteurs de radicaux hydroxyles qui vont entrer en compétition avec les substances cibles à dégrader. C'est le cas par exemple de certains acides humiques (Chen *et al.*, 2013; Yoon *et al.*, 2012). D'autre part, une faible transmittance de l'eau agit comme filtre UV et peut limiter la production de radicaux hydroxyles à partir d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Les conditions expérimentales à l'échelle du laboratoire sont très éloignées de la réalité mais permettent d'avoir une idée de la dose UV ou de la concentration en oxydant nécessaire pour dégrader un ou des micropolluants réfractaires. Néanmoins, les capacités de dégradation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doivent être vérifiées dans les conditions réelles (notamment pour ce qui est des concentrations en polluants, du débit et du temps de séjour dans le réacteur).

#### I.3.3.2 Etude à échelle réelle et sur matrices naturelles

L'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été démontrée sur différents micropolluants réfractaires dans des matrices réelles (eau potable ou eau de sortie de STEU). Le gain d'abattement par rapport à la photolyse UV varie fortement d'un composé à un autre en fonction de leur structure chimique (Wols et al, 2012). Le *Tableau I.6* compare les taux de dégradation obtenus par traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lors de quatre études réalisées en conditions réelles (débits et matrice réels) sur des micropolluants parmi les plus communs retrouvés en sortie de STEU ou dans les eaux de surfaces. Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet d'atteindre des taux d'abattement compris entre 30 et 100% mais 9 molécules sur 11 sont dégradées à plus de 70%. En France, le projet de recherche le plus complet réalisé jusqu'à présent sur l'évaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

est le projet ARMISTIQ (Besnault *et al.*, 2011). Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été évalué pour différentes classes de molécules à une dose de 795 mJ/cm<sup>2</sup>, à des concentrations de 5 ou 10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur une eau usée traitée. Parmi les cinq molécules sentinelles ciblées par la loi Suisse, le diclofénac et la carbamazépine sont dégradés à près de 100% et le sulfaméthoxazole à près de 95%. Parmi la liste européenne des micropolluants prioritaires, l'atrazine est éliminée à plus de 90% aux deux doses testées et le diuron à près de 100%. Le nonylphénol et le fluorène sont dégradés à près de 60% et 30%, respectivement (à 10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Kim *et al.* (2009) obtiennent de très bons abattements (70-100%) sur tout un panel de micropolluants à une dose UV plus élevée pour une concentration en oxydant d'un ordre de grandeur voisin (2768 mJ/cm<sup>2</sup> + 7,8 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Quant à De la Cruz *et al.* (2013), ils ont obtenu des abattements proches de 100 % pour ces molécules, excepté pour le mécoprop (78%), en utilisant une concentration sensiblement plus élevée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 mg/L) et une puissance UV de 53 W/m<sup>2</sup> (temps de contact = 10 s).



**Tableau I.6: comparaison des taux d'abattement de 11 micropolluants, parmi les plus retrouvés en sortie de STEU, obtenus après traitement par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

Molécule	Classe	Projet ARMISTIQ (Besnault <i>et al.</i> , 2011) UV = 795 mJ/cm <sup>2</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 10 mg/L Matrice= STEU	(Kim <i>et al.</i> , 2009) UV = 2768 mJ/cm <sup>2</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 7,8 mg/L Matrice= STEU	(De la Cruz <i>et al.</i> , 2013) UV=53 W/m <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =50 mg/L Matrice= STEU	Kruithof <i>et al.</i> , 2007 UV= 600 mJ/cm <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 6 mg/L Matrice =Eau de surface (Lac)	Molécules sentinelles suisses	Liste prioritaire
Diclofénac	AINS	100	100	99	99	x	
Carbamazépine	AINS	100	100	99	80	x	
Sulfaméthoxazole	AB	95	70	98	75	x	
Atrazine	H	90	-	98	-		x
Diuron	H	100	-	-	-		x
Nonylphénol	TA	60	-	-	-		x
Fluorène	HAP	<30	-	-	-		x
Ibuprofène	AINS	95	-	-	65		
Naproxène	AINS	-	100	99	-		
Aténolol	βB	80	100	99	-		
Mécoprop	H	-	-	78	99	x	

AINS : anti-inflammatoires non stéroïdiens ; AB : anti-biotique ; H : herbicides ; TA: tensio-actif ; βB : bêtabloquant.

Les performances du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont intéressantes pour les molécules ciblées mais varient en fonction de la dose UV et de la concentration en oxydant employées, ainsi que de la qualité de l'eau. D'autre part, l'occurrence des micropolluants est variable d'une STEU à l'autre. Le traitement doit donc être optimisé en fonction des molécules à traiter. Dans une perspective d'application à des petites STEU, il est important de trouver le meilleur compromis entre la dose UV et la concentration en oxydant afin d'obtenir le meilleur rendement possible dans des conditions économiques acceptables

### I.3.3.3 Formation des sous-produits de dégradation

Le traitement UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut favoriser l'élimination des contaminants ayant une forte stabilité chimique et une faible biodégradabilité (Penru *et al.*, 2012). Cependant la dégradation des molécules organiques est en général incomplète car cela nécessiterait des doses UV ou des concentrations en oxydants très importantes et donc économiquement irréaliste. Aussi, de nombreuses réactions secondaires se produisent après traitement par POA et peuvent conduire à la production de différents sous-produits de dégradation. Certains ont notamment été identifiés après traitement d'estrogènes (Oliveira *et al.*, 2011), de produits pharmaceutiques tels que le diclofénac et la carbamazépine (Zhang *et al.*, 2008), et de pesticides tels que l'atrazine (Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012). Ces molécules secondaires sont potentiellement plus toxiques, plus estrogéniques ou plus persistantes que les molécules initiales (Rozas *et al.*, 2016; Whidbey *et al.*, 2012). Pour évaluer l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, il est donc nécessaire de suivre la dégradation chimique des micropolluants cibles mais aussi de vérifier que les sous-produits de dégradation ne présentent pas non plus d'effets néfastes pour le milieu aquatique. L'identification des sous-produits en conditions réelles reste complexe car leur concentration est inférieure à celle des molécules initiales, déjà elles-mêmes en très faibles concentrations. La limite des outils analytiques (chromatographie liquide ou gazeuse) conduit à s'intéresser aux bioessais *in vitro* ou *in vivo* qui évaluent l'activité biologique globale d'un échantillon donné. Ces bioessais ciblent différentes toxicités telles que l'estrogénicité, la génotoxicité, l'écotoxicité, la toxicité aigüe ou la mutagénicité (Jia *et al.*, 2015; Rizzo, 2011; Wigh *et al.*, 2016). Parmi les nombreux bioessais disponibles, deux ont été ciblés dans la présente étude pour leur fiabilité, leur coût et leur facilité de mise en place. Il s'agit du test *Vibrio fischeri* et du test YES.

La bactérie marine *Vibrio fischeri* fait partie des bioessais les plus utilisés car elle est capable de répondre à un large spectre de molécules chimiques (Raclavska *et al.*, 2013). Ce test est très utilisé pour évaluer la toxicité des sous-produits générés par les POA. Olmez-Hanci *et al.* (2014) l'ont utilisé pour suivre la toxicité d'une solution de BPA (20 mg/l) après traitement avancé (UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). Donner *et al.* (2013) utilisent cette bactérie pour suivre les sous-produits de dégradation de la carbamazépine après traitement UV. C'est également l'un des modèles utilisés dans le projet Echibioteb (2014)<sup>5</sup> qui visait à évaluer la toxicité des sous-produits générés par tout un panel de traitements avancés (Ozonation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, charbon actif...). La méthodologie est normalisée ce qui favorise la comparabilité des résultats issus de diverses études. Sa facilité

---

<sup>5</sup> Outils innovants d'échantillonnage, d'analyses chimiques et biologiques pour le suivi de traitements avancés des eaux usées

d'utilisation et son coût modéré contribuent à sa large utilisation. Cette méthode de suivi sera donc considérée dans la présente étude.

Parmi les bioessais les plus répandus, le test YES (Yeast Estrogens Screening) est utilisé pour déterminer l'activité estrogénique globale d'un échantillon. Il a été développé en 1996 par Sumpter et Routledge, et repose sur la modification d'une levure qui contient le récepteur humain aux estrogènes. Le test est décrit en détails dans II.3.4.1 page 76. Il permet d'une part de vérifier que les molécules générant une activité estrogénique sont dégradées et d'autre part qu'elles ne génèrent pas de sous-produits également estrogéniques. La dégradation des molécules estrogéniques par différents POA tels que le BPA ou les estrogènes a été particulièrement suivie par ce test (Frontistis *et al.*, 2011; Olmez-Hanci *et al.*, 2014; Rosenfeldt *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2010). Sa sensibilité lui permet d'être utilisé pour suivre l'activité estrogénique de matrices environnementales (Bistan *et al.*, 2012; Murk *et al.*, 2002; Rizzo, 2011).

---

### I.3.4 Conclusion

L'étude de la dégradation des micropolluants en conditions réelles reste complexe du fait de la variation de la composition des matrices et des types de micropolluants retrouvés. Dès lors, un compromis entre étude à l'échelle du laboratoire et échelle réelle permettrait de se rapprocher des taux de dégradation réelle tout en limitant les contraintes expérimentales. Dans cette optique, l'utilisation d'un pilote à échelle réelle mais dans des conditions contrôlées (doses UV connues, concentration en micropolluants, débit...) permettrait de déterminer de façon plus réaliste les cinétiques de dégradation des micropolluants. L'ensemble des données acquises pourrait ensuite être utilisé pour dimensionner un réacteur à échelle réelle. Cette démarche a été mise en place dans la présente étude. Un pilote a été conçu et est décrit dans le chapitre II (II.1.1 page 55). Pour tester la dégradation de micropolluants réfractaires sur ce pilote, un choix de molécules modèles a été fait et est justifié ci-dessous.

## I.4 Les micropolluants modèles

---

Plus de 100 000 molécules chimiques sont commercialisées dans le monde et peuvent potentiellement se retrouver dans les eaux usées. Le choix de molécules modèles pour évaluer un traitement complémentaire peut donc s'avérer complexe. En effet, ces molécules doivent pouvoir représenter un groupe de composés et/ou avoir des propriétés biologiques ou physico-chimiques qui en font des cibles prioritaires. Il est néanmoins possible de se baser sur les listes prioritaires européennes qui regroupent quelques dizaines de molécules. Dans cette étude, les molécules modèles ont été sélectionnées selon plusieurs critères :

- leur occurrence dans le milieu aquatique,
- leur activité biologique et leur impact écotoxicologique,
- leur présence sur un site d'étude décrit dans le chapitre V (V.2.4 page 145). Dès lors, trois molécules estrogéniques et trois produits pharmaceutiques ont été sélectionnés. Ce chapitre présente ces six molécules et dresse un état de l'art des capacités de traitement photolyse et procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur ces dernières.

---

### I.4.1 Hormones E1, E2 et EE2

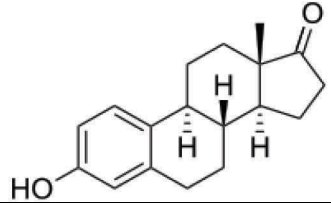
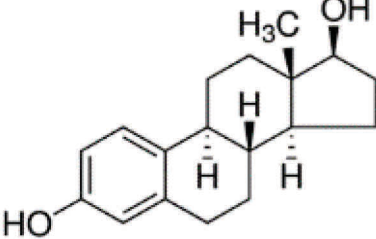
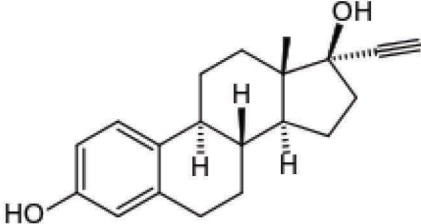
#### I.4.1.1 Description des composés estrogéniques et impacts potentiels sur les écosystèmes

Dans un premier temps, les hormones estrogéniques estrone (E1),  $\beta$  estradiol (E2) et  $\alpha$  ethinyl estradiol (EE2) ont été ciblées. En effet, leur présence en sortie de STEU est fréquente (Li *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2011; Sumpter et Jobling, 2013). Elles agissent comme perturbateurs endocriniens sur les espèces aquatiques à de très faibles concentrations (Jurgens *et al.*, 2002) et sont également suspectées d'avoir des effets sur la santé humaine (Rozati *et al.*, 2002; Vandenberg *et al.*, 2012). Elles agissent principalement au niveau du système endocrinien mais sont potentiellement responsables de certaines perturbations des fonctions neurologiques ou immunes chez l'homme (Colborn *et al.*, 1993). E1, E2 et EE2 sont responsables de la majeure partie de l'activité estrogénique mesurée dans les eaux usées traitées (Routledge *et al.*, 1998; Rodgers-Gray *et al.*, 2000) et constituent donc une menace pour les organismes aquatiques. Elles sont capables d'induire des changements physiologiques majeurs à des concentrations de l'ordre du ng/L tels qu'une féminisation des poissons (Maack et Segner, 2004 ; Christen *et al.*, 2010) ou une induction de la vitellogenèse (Thorpe *et al.*, 2003; Routledge *et al.*, 1998). Pour ces raisons, les hormones E1, E2 et EE2 ont été inscrites sur la liste de vigilance de l'Union Européenne en 2013. La mise en place d'une réglementation européenne sur le rejet de ces composés estrogéniques en sortie de STEU est possible dans les prochaines années. L'évaluation d'un traitement avancé pour éliminer ces 3 hormones est essentielle pour proposer une solution de traitement aux petites ou moyennes STEU.

E1 et E2 sont des hormones stéroïdes féminines naturelles. Elles sont sécrétées principalement par les ovaires dans les cellules de la thèque et de la granulosa du follicule ovarien. EE2 est une hormone synthétique féminine présente notamment dans les pilules

contraceptives. Les hormones stéroïdes sexuelles sont toutes des dérivés du cholestérol. Leur structure chimique et certaines de leurs propriétés physicochimiques présentent ainsi des similitudes (De Champlain, 2011). Le *Tableau I-7* présente les principales caractéristiques physico-chimiques de ces trois hormones. Elles possèdent une fonction phénol, responsable de l'activité estrogénique (Fent *et al.*, 2006) et sont lipophiles ( $K_{ow}$  élevé).

**Tableau I.7: caractéristiques physico-chimiques des hormones estrogéniques E1, E2 et EE2.**

Molécule	CAS	Masse molaire	Formule chimique	Structure chimique	Solubilité (mg/L) à 25°C	Log K <sub>ow</sub>	Potentiel estrogénique relatif à l'estradiol *
Estrone (E1)	50-28-2	270, 36	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>		0,8-12,4	3,10-3,40	0,01
Estradiol (E2)	50-27-1	272, 37	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>		3,9-13,3	3,10-4,00	1
Ethinyl estradiol (EE2)	57-63-6	296,39	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>		4,8	4,15	1,2

\*Mesuré par Yeast Estrogen Screening (YES) (Murk *et al.*, 2002)

K<sub>ow</sub> : coefficient de partage octanol/eau

EE2 est généralement plus stable dans l'eau que les hormones naturelles et présente un potentiel estrogénique plus important (+20 % par rapport à E2 selon Murk *et al.* (2002)). Ce potentiel estrogénique est calculé par rapport à l'activité estrogénique induite par E2 lors du test YES. Chez le poisson (truite arc en ciel), une concentration d'EE2 de 0,1 ng/L induit l'expression de vitellogénine (Thorpe *et al.*, 2003), des concentrations comprises entre 0,1 et 15 ng/L peuvent affecter la différenciation sexuelle et une concentration de 5 ng/L conduit à une réduction significative de la fécondité (Fent *et al.*, 2006). E1 et E2 provoquent également une induction de la vitellogenèse et des perturbations de la reproduction d'organismes aquatiques à des concentrations de l'ordre du ng/L (Thorpe *et al.*, 2003). Ces effets biologiques sont préoccupants et ont conduit les autorités européennes à proposer des Normes de Qualité Environnementale (NQE) qui pourraient devenir la base d'une réglementation future. Les NQE sont de 0,4 ng/L pour E1 et E2 et de 0,035 ng/L pour EE2. Leur présence dans le milieu aquatique à très faible concentration présente une difficulté analytique majeure. Les techniques analytiques actuelles de routine (chromatographies liquides ou gazeuses couplées à un spectromètre de masse) permettent de mesurer des concentrations de l'ordre de 1 à 10 ng/L, très au-dessus des NQE envisagées. Si les hormones sont présentes en dessous de ces concentrations, elles ne seront pas détectées mais auront tout de même la capacité d'induire une réponse biologique mesurable par le test YES.

#### I.4.1.2 Occurrence et élimination en petites et moyennes STEU

L'occurrence des estrogènes dans les petites et moyennes STEU est similaire à celle observée au niveau des plus grandes installations (Song *et al.*, 2009; Vymazal *et al.*, 2015). Des concentrations proches de 10 ng/L peuvent être mesurées en sortie de traitement. Le *Tableau I-8* regroupe les données retrouvées dans plusieurs études réalisées sur de petites installations. Il montre que les taux d'élimination d'E1, E2 et EE2 peuvent être très variables selon les études (15 à 100 %). L'élimination des hormones estrogéniques est principalement due à une dégradation au niveau des procédés biologiques (Ternes *et al.*, 1999; Sun *et al.*, 2012) et à une adsorption sur les boues (Qiang *et al.*, 2013). Ces différents travaux montrent que dans certains cas, la concentration en estrogènes peut atteindre des niveaux détectables dans les effluents mais que parfois les limites de quantifications (LQ) sont atteintes. Les LQ sont généralement de l'ordre du ng/L mais la présence d'estrogènes en dessous de ces valeurs est probable. Au regard des valeurs de NQE définies en 2013 pour E1 et E2 (0,4 ng/L) et EE2 (0,035 ng/L), des traitements complémentaires pourraient donc être nécessaires pour éliminer l'activité estrogénique résiduelle.

D'autres perturbateurs endocriniens comme le nonylphénol (NP) ou le Bisphénol A (BPA) ont aussi été l'objet de différents travaux (Papaevangelou *et al.*, 2016; Toro-Vélez *et al.*, 2016). Les taux d'élimination sont variables (50 à 80 %) selon Chen *et al.* (2014). Ces perturbateurs endocriniens ont cependant des potentiels estrogéniques inférieurs d'un facteur  $1.10^4$  à  $1.10^5$  à ceux des hormones estrogéniques (Murk *et al.*, 2002).

**Tableau I.8: occurrences des hormones cibles en entrée et sortie de petites et moyennes STEU.**

Molécules	Informations sur la STEU	Concentration influent (µg/L)	Concentration effluent (µg/L)	Abattement (%)	Références
E1 E2 EE2	Filtre planté de roseaux 100-200 EH République Tchèque	28-58 14-63 3-6	<1 -5,9 <1 <2	>85 >90 >33	(Vymazal <i>et al.</i> , 2015)
E1 E2 EE2	Filtre planté de roseaux à échelle pilote / Japon	1,17-6,18 2,94-4,65 0,94-3,62	0,92-3,60 0,46-2,05 0,60-2,20	15-59 37-86 41-44	(Song <i>et al.</i> , 2009)
E1 E2 EE2	Boue activée (1100 EH) Brésil	- - -	- - -	100 87 94	(Pessoa <i>et al.</i> , 2014)*
E1 E2 EE2	Lagunage (3000 EH) Brésil	- - -	- - -	41 81 99	(Pessoa <i>et al.</i> , 2014)*

\* Abattement considéré égal à 100% si concentration finale inférieure aux Limites de Détection (LD) ou Limites de Quantification (LQ)

#### I.4.1.3 Traitement par photolyse UV et procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les procédés de traitement à base d'UV sont adaptés aux petites et moyennes installations car ils sont fiables et nécessitent peu de surveillance. Dès lors, ils constituent une solution potentielle pour le traitement des estrogènes. Les hormones estrogéniques sont peu sensibles à la photolyse UV. Rosenfeldt *et al.* (2007) ont montré qu'une irradiation UV (lampe BP) seule ne permet pas de réduire l'activité estrogénique issue d'E2 et EE2 même à très forte dose UV (12000 mJ/cm<sup>2</sup>). Pereira *et al.* (2012) ont observé des taux de dégradation dans une eau de surface proches de 85 % pour E1 (1500 mJ/cm<sup>2</sup>) et inférieurs à 5 % pour E2 et EE2. La dégradation des hormones dépend non seulement de la dose UV mais aussi de leur concentration initiale (Zhang *et al.*, 2010). La combinaison de l'UV et du peroxyde d'hydrogène augmente drastiquement l'élimination des hormones estrogéniques. Des taux d'abattement supérieurs à 90% sont atteints à 1500 mJ/cm<sup>2</sup> et 100 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Pereira *et al.*, 2012). Rosenfeldt *et al.* (2007) ont éliminé plus de 90% de l'activité estrogénique générée par E2 et EE2 dans une eau de surface avec 350 mJ/cm<sup>2</sup> et 5 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'étude de Li *et al.* (2013) montre que la dégradation d'EE2 suit une cinétique de pseudo premier ordre dans des eaux artificielles. Ils observent que l'oxydation d'EE2 augmente lorsque la puissance UV et la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmentent et lorsque la concentration initiale en EE2 et le pH diminuent. Leur traitement UV, en présence de 5 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'une eau potable à pH neutre, dont la concentration initiale en EE2 vaut 650 µg/L, permet l'élimination de 90 % d'EE2 en 30 min. Les anions hydrogénocarbonates, sulfates, chlorures et nitrates, présents communément dans l'eau, peuvent ralentir la dégradation d'EE2 à des degrés variables (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).



Les études qui s'intéressent à la cinétique de dégradation des estrogènes sont majoritairement réalisées à l'échelle du laboratoire et ne prennent pas en compte les contraintes liées à un réacteur UV commercial (temps de séjour, nombre de lampes UV, variation de la qualité de l'eau). Sur le terrain, il est très complexe de suivre l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les estrogènes car leurs occurrences sont variables et leurs concentrations très proches des limites de quantification. Les abattements obtenus à l'échelle du laboratoire sont encourageants mais le rôle de la matrice sur le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les interactions complexes des estrogènes avec les matrices réelles nécessitent des études complémentaires dans des conditions plus proches de la réalité. En effet, selon les matrices utilisées la dose UV nécessaire pour abattre 90% des molécules initiales peut aller du simple au triple.

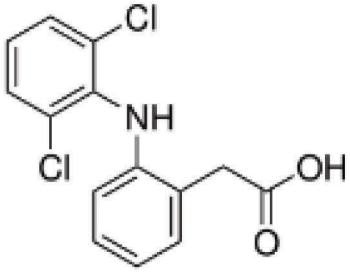
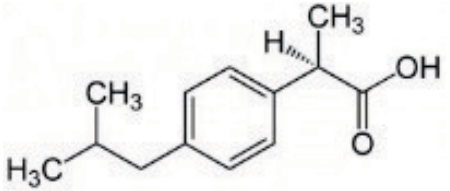
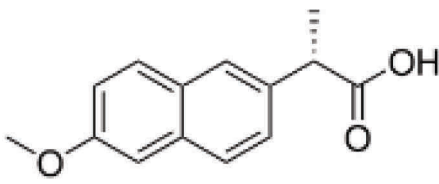
---

## I.4.2 Produits pharmaceutiques : diclofénac, ibuprofène et naproxène

### I.4.2.1 Description des composés estrogéniques ciblés et impacts potentiels sur les écosystèmes

Dans un second temps, trois autres molécules appartenant à la famille des Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens (AINS) ont été étudiées. Il s'agit du diclofénac, de l'ibuprofène et du naproxène. Ils inhibent notamment la synthèse des prostaglandines, médiateurs de la douleur. Le *Tableau I-9* présente les principales caractéristiques physicochimiques de ces molécules. Les valeurs élevées de leurs coefficients de partage octanol/eau (Log K<sub>ow</sub>) indiquent une faible solubilité de ces composés dans l'eau. Ces micropolluants sont parmi les anti-inflammatoires les plus consommés au monde et se retrouvent donc très fréquemment en sortie de STEU, à des concentrations généralement proche du µg/L (Lindqvist *et al.*, 2005; Loos *et al.*, 2009; Nakada *et al.*, 2006). Le diclofénac est inclus dans la liste de vigilance européenne depuis 2013. Ses effets écotoxicologiques sur différentes espèces aquatiques ont été mis en évidence, en particulier sa tératogénicité (Chae *et al.*, 2015; Ribeiro *et al.*, 2015, Ferrari *et al.*, 2003; Saravanan *et al.*, 2011 ). La NQE du diclofénac a été fixée à 100 ng/L. Il fait partie des cinq molécules sentinelles sélectionnées par la Suisse. L'ibuprofène et le naproxène ne sont pas classés comme polluants prioritaires mais sont suspectés d'avoir également des effets néfastes sur les organismes aquatiques. L'ibuprofène est classé dans la liste des médicaments essentiels par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et est donc très largement produit et consommé dans le monde (Heckmann *et al.*, 2007). Or, cette molécule est connue pour interférer avec des enzymes qui contrôlent la régulation de la reproduction chez les vertébrés et les invertébrés (Hayashi *et al.*, 2008). Dès lors, sa présence dans le milieu aquatique peut perturber la reproduction des organismes aquatiques (Han *et al.*, 2010). Le naproxène est suspecté d'avoir une toxicité aigüe sur les organismes aquatiques. Isidori *et al.*, (2005) ont montré que cette anti-inflammatoire présente une toxicité aigüe pour des micro-algues, des crustacées et des rotifères à une concentration de l'ordre du mg/L. Certains des sous-produits de dégradation du naproxène sont plus écotoxiques que la molécule initiale. Il présente également un facteur de risque élevé pour les écosystèmes (Hernando *et al.*, 2006)

**Tableau I.9: paramètres physico-chimiques des produits pharmaceutiques ciblés.**

Molécule	CAS	Masse molaire (g/mol)	Formule chimique	Structure chimique	Solubilité (mg/L) à 25°C	Log Kow
Diclofénac	15307-86-5	296,2	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>		2,37*	4,51
Ibuprofène	15687-27-1	206,3	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		21*	3,97
Naproxène	22204-53-1	230,3	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>		15,9*	3,18

\*pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

Martin *et al.* (2012) ont calculé le risque écotoxicologique associé à différentes molécules : s'il est supérieur à 1, la molécule est considérée comme préoccupante. Ils concluent à un risque élevé pour l'ibuprofène, avec un risque écotoxicologique évalué à 3,2 dans l'eau usée traitée. De plus, Cleuvers (2004) a montré qu'un mélange de diclofénac, d'ibuprofène et de naproxène (1 à 320 mg/L) pouvait devenir toxique pour *Daphnia Magna*, même à des concentrations auxquelles peu ou pas de toxicité n'est mesurée lorsque ces petits crustacés planctoniques sont exposés à des solutions monocomposées de ces molécules. Au niveau des STEU, les produits pharmaceutiques sont toujours en mélange. Des effets toxiques synergiques pourraient donc potentiellement se produire même si les molécules sont présentes à de très faibles concentrations.

#### I.4.2.2 Occurrence et élimination dans les petites et moyennes STEU

L'ibuprofène, le diclofénac et le naproxène sont parmi les produits pharmaceutiques les plus présents en sortie de STEU (concentration de l'ordre du µg/L dans le projet ARMISTIQ). Des concentrations similaires sont retrouvées dans les installations de plus petites tailles : le *Tableau I-10* présente les concentrations mesurées dans les eaux en entrée et en sortie de différentes STEU à filtres plantés de roseaux ou bassins de lagunage. Comme pour les hormones, les abattements de ces molécules sont très variables (40 à 90%). Des concentrations résiduelles de l'ordre du µg/L sont fréquentes. Pour le diclofénac, des concentrations supérieures à la NQE (0,1 µg/L) sont presque systématiquement atteintes.

**Tableau I.10: occurrences des produits pharmaceutiques cibles en entrée et sortie de petites et moyennes STEU**

Type de station et lieu	Concentration influent (µg/L)	Molécules	Concentration effluent (µg/L)	Abattement	Références
Lit planté de roseaux, Allemagne	5,6 44	Diclofénac Ibuprofène	1,66-2,55 0,2-2,43	55-90% >90%	(Àvila <i>et al.</i> , 2014)
Lit planté de roseaux < 200 EH Espagne	2,73 9,89 7,81	Diclofénac Ibuprofène Naproxène	0,60 5,75 1,37	80 40 >80	(Hijosa-Valsero <i>et al.</i> , 2010)
Lagunage 2500 EH Espagne	0,77 19	Diclofénac Ibuprofène	0,10 0,03	>99 89	(Avila <i>et al.</i> , 2014)
Lit planté de roseaux (pilot scale)	1,14-36,86 10,62-91,99 0,71-8,09	Diclofénac Ibuprofène Naproxène	1,4-73,4 8,35-117,88 0,92-15,65	<30 <30 <30	(Carranza-Diaz <i>et al.</i> , 2014)

### I.4.2.3 Traitement par photolyse et procédé UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le diclofénac est très bien dégradé par photolyse UV : un abattement de près de 80% est atteint dès 300 mJ/cm<sup>2</sup>, il dépasse 90% à partir de 500 mJ/cm<sup>2</sup> (Lekkerkerker-Teunissen *et al.*, 2012). Par ailleurs, d'après les mêmes auteurs, l'ajout de peroxyde d'hydrogène n'améliore pas l'efficacité de traitement. Cependant, ces résultats sont obtenus pour une concentration initiale en diclofénac élevée (9 mg/L) et dans l'eau distillée sous l'irradiation d'un collimateur UV à faisceau. En conditions réelles, ce même composé nécessite des doses UV plus importantes pour un abattement similaire : Kim *et al.* (2009) obtiennent près de 100% d'abattement à 923 mJ/cm<sup>2</sup> et n'observent pas non plus d'amélioration sensible par ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'ibuprofène et le naproxène sont moins sensibles à la photolyse que le diclofénac d'après leur coefficient d'extinction molaire (Wols et Hofman-Caris, 2012). La dégradation du naproxène atteint 20 % dans l'eau ultrapure à 230 mJ/cm<sup>2</sup> (Kim et Tanaka, 2009). En conditions réelles (effluent secondaire de STEU), ces mêmes auteurs obtiennent des taux de dégradation du naproxène d'environ 20 % à 923 mJ/cm<sup>2</sup> mais proches de 100% à 2769 mJ/cm<sup>2</sup>. Dans l'étude de Kwon *et al.* (2015), l'ibuprofène n'est dégradé qu'à 40 % par photolyse (2000 mJ/cm<sup>2</sup>) dans l'eau ultrapure. Ce taux de dégradation atteint 90 % à seulement 200 mJ/cm<sup>2</sup> mais en présence de 2 mM d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~ 70 mg/L). L'ajout de peroxyde d'hydrogène permet d'atteindre des abattements pouvant dépasser 95 % pour les 3 molécules étudiées selon les conditions expérimentales et la qualité de l'eau (Tableau I.6 page 40). Rozas *et al.*, (2016) ont montré que le traitement d'un mélange de produits pharmaceutiques (diclofénac et carbamazépine) et de pesticide (atrazine) par un procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pouvait conduire à la formation de sous-produits toxiques (toxicité mise en évidence par le test *Daphnia Magna*) selon la dose UV appliquée. A faible dose (300 mJ/cm<sup>2</sup>), la toxicité augmente puis diminue par la suite à partir de 900 mJ/cm<sup>2</sup>. Les sous-produits formés sont donc eux-mêmes en partie dégradés lorsque la dose UV appliquée est suffisante.

L'ensemble de ces études montrent que les taux d'abattement des produits pharmaceutiques cibles sont très liés aux paramètres expérimentaux choisis. Entre les études de laboratoires et les études sur le terrain, la dose UV nécessaire pour atteindre le même taux d'abattement peut doubler. Dans la perspective d'adapter le traitement pour des petites STEU, la dose UV et la concentration en oxydant doivent être optimisées pour limiter les coûts

## I.5 Bilan et Perspectives

---

La diminution des ressources en eau amène à explorer des technologies permettant de réutiliser les eaux usées pour des usages tels que l'irrigation, la recharge de nappes phréatiques ou à destination des industries. Ces perspectives impliquent de produire des eaux de hautes qualités biologiques et chimiques. La technologie UV et le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suscitent un intérêt particulier car ils permettent une désinfection des eaux usées traitées ainsi que l'élimination d'un large spectre de micropolluants organiques, potentiellement néfastes pour les écosystèmes ou la santé humaine. Cette technologie est d'ores et déjà en place dans plusieurs STEU de grandes tailles (Canada, USA, Pays bas...) mais aucune étude ne s'est intéressée à l'adaptation de ce traitement pour des STEU de plus petites tailles (< 10 000 EH). Pourtant elles constituent une part importante des installations (près de 90% en France, 50 % en Suisse) et sont autant de points d'entrée potentiels de pollutions chimiques et biologiques dans le milieu naturel. Dès lors, cette étude se donne comme objectif principal de démontrer la pertinence technique et économique de systèmes de traitement complémentaires en sortie de petites ou moyennes STEU et se concentre sur l'efficacité de désinfection et d'élimination des micropolluants. Pour chacune de ces applications, l'accent est mis sur les améliorations à apporter en vue d'aboutir à un traitement avec un rapport efficacité/ coût optimal.

Dans le cas de la désinfection, il s'agit d'une part d'évaluer l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport à l'UV seul, en utilisant les bioindicateurs conventionnels (bactéries indicatrices de contamination fécale) mais aussi de montrer la nécessité d'utiliser de nouvelles méthodes de suivi. En effet, les techniques de culture bactériennes actuelles ne permettent pas de différencier les bactéries mortes des bactéries vivantes. Dans le cas de la réutilisation des eaux usées traitées, il est important de limiter toute possibilité de réparation bactérienne. Ces éléments sont traités dans le chapitre III.

Concernant le traitement des micropolluants, la photolyse UV et le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont évalués sur des micropolluants réfractaires d'intérêts sélectionnés au regard de leur occurrence et de leur toxicité. La littérature scientifique recèle de nombreuses études sur l'abattement de micropolluants en système monocomposé dans des conditions très contrôlées qui ne reflètent pas toujours la réalité. Dès lors il est intéressant de multiplier les expérimentations sur des mélanges de micropolluants dans des matrices complexes et contenant différentes concentrations en matière organique (eau potable ou eau usée). Les résultats seront exposés dans le chapitre IV.

Pour mener à bien ces études, il est nécessaire de trouver un compromis entre les études réalisées à l'échelle du laboratoire et celles réalisées *in situ*. Dans le premier cas, les conditions d'étude très contrôlées sont trop éloignées de la réalité et peuvent générer des données difficiles à extrapoler à une plus grande échelle. Au contraire, les études sur sites sont difficiles à maîtriser du fait des nombreux paramètres qui entrent en jeu (concentration en micropolluants, débit, température, météorologie...) et de la difficulté d'analyser les échantillons. Ceci a conduit au développement d'un pilote de taille intermédiaire capable de traiter des débits et des matrices réalistes tout en permettant de contrôler la dose UV, la concentration en polluant, la concentration en oxydant ou encore la température. Ce pilote est décrit dans le chapitre II.

L'ensemble des résultats obtenus lors de ces études permettront de dimensionner un système de traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à taille réelle qui pourra être suivi sur plusieurs mois en

conditions réelles. La mise en place d'un prototype sur une petite STEU et l'évaluation d'efficacité fera l'objet du chapitre V.

---

# Chapitre II Matériels et méthodes

---

## II.1 Introduction

---

Ce chapitre présente la démarche expérimentale et les outils chimiques et biologiques mis en place pour évaluer et améliorer la technologie UV dans le but de traiter efficacement des petits volumes en sortie de STEU. Les deux objectifs scientifiques principaux sont :

- l'amélioration de la désinfection,
- l'abattement des micropolluants réfractaires.

La mise en place et la validation expérimentale d'un pilote de laboratoire conduira au développement d'un prototype à échelle réelle. Ces deux éléments constituent les objectifs techniques de l'étude. Dans un premier temps le pilote développé au laboratoire sera décrit. Une attention particulière est donnée aux choix de conception, à la caractérisation et à la validation du pilote. Après avoir décrit les matrices et réactifs principaux utilisés dans l'étude, les expérimentations conduites pour évaluer la désinfection ou l'élimination des micropolluants par traitements UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou encore UV/Persulfate, seront présentées.

---

### II.1.1 Conception du pilote de laboratoire

#### II.1.1.1 Choix expérimentaux

Pour contrôler les conditions expérimentales de façon optimale, des appareils à faisceau UV collimaté sont généralement utilisés dans les études de dégradation des micropolluants (Pereira *et al.*, 2012; Rosenfeldt *et al.*, 2007) ou d'évaluation de la désinfection (Mamane *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2014). Cette technique permet d'obtenir des rayons UV parallèles d'intensité contrôlée. Le système consiste à irradier une solution contenant une concentration connue en bactéries ou un ou plusieurs polluants organiques. Cette conformation statique permet à l'ensemble de l'échantillon irradié de recevoir une dose uniforme en fonction du temps d'exposition. Il est alors possible d'évaluer précisément des cinétiques d'abattement des microorganismes ou de dégradation de différents micropolluants. Néanmoins, ces conditions expérimentales sont très éloignées des conditions retrouvées dans des réacteurs UV commerciaux où le flux d'eau circule de façon continue. Ainsi, dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur un système permettant de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation tout en contrôlant les paramètres déterminants tels que :

- le débit,
- la température de l'eau,
- la concentration initiale en micropolluants ou en bactéries,
- la concentration initiale en oxydant,
- la dose UV.

Le pilote est conçu pour permettre d'évaluer à la fois l'efficacité de désinfection et les performances en matière de dégradation de différents micropolluants organiques. Pour cela deux modes de circulation ont été mis en place :

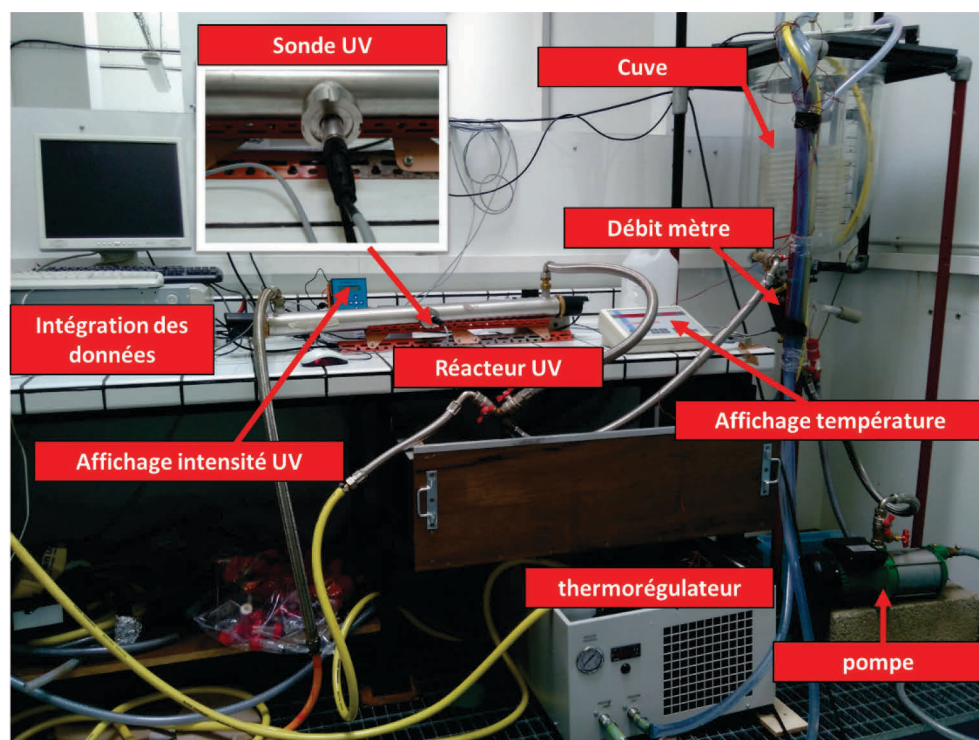


-le mode continu (système ouvert) :il permet un seul passage de l'eau dans le réacteur pour atteindre des doses UV proches des doses réglementaires communément utilisées en désinfection UV (40 mJ/cm<sup>2</sup>) ;

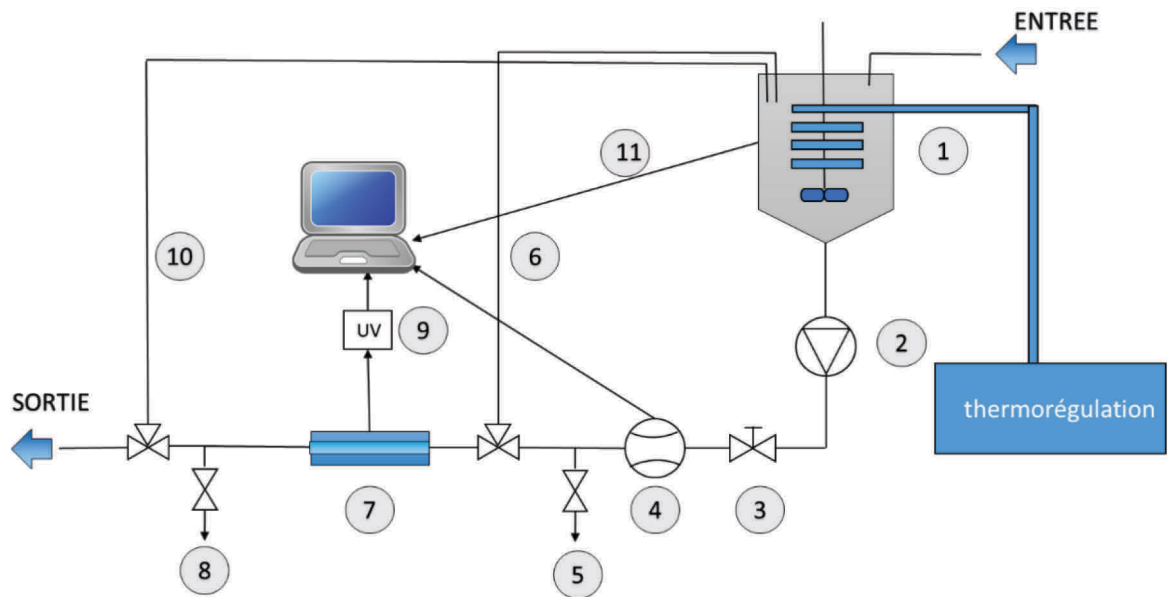
-le mode semi-continu (système fermé) :ce mode assure une recirculation de l'eau dans la cuve, il permet d'atteindre des doses UV élevées en multipliant le passage de l'eau dans le réacteur ( $\approx 1000$  mJ/cm<sup>2</sup>).

### II.1.1.2 Montage du pilote

La *Figure II.1* montre le montage du pilote réalisé en laboratoire. Il permet de faire circuler l'eau jusqu'à un débit maximal de 40 L/min soit 2,4 m<sup>3</sup>/h. Dans ce cas, le temps de séjour dans le réacteur est d'environ 1,7 secondes. L'eau à traiter est stockée dans une cuve en verre de 60 Litres où sont directement injectées les solutions de microorganismes et de micropolluants ainsi que les oxydants. Le volume du réacteur est de 1,1 litre. Pour un volume de 40 litres, 38 litres sont contenus dans la cuve et 2 litres dans le système (tuyaux + réacteur). Une pompe permet d'injecter l'eau dans le système à un débit précis, mesuré par un débitmètre et contrôlé par une vanne. L'eau circule ensuite au sein du réacteur UV ou bien est redirigée vers la cuve par un circuit by-pass (*Figure II.2*). Ce dernier permet notamment d'homogénéiser la température du système et la concentration en micro-organismes ou en polluants organiques. En sortie du réacteur, l'eau est soit rejetée à l'égout dans le cas du mode continu, soit réinjectée dans la cuve dans le cas du mode semi-continu. Un serpentin en verre relié à un thermorégulateur en circuit fermé assure le maintien d'une température constante. Les températures de l'eau de la cuve et de la surface de la lampe sont mesurées en temps réel. Les données de débit, de température et de puissance UV sont intégrées et enregistrées en continu par l'intermédiaire d'un programme développé sous Labview.



**Figure II.1 : système pilote UV installé à l'INSA de Lyon**

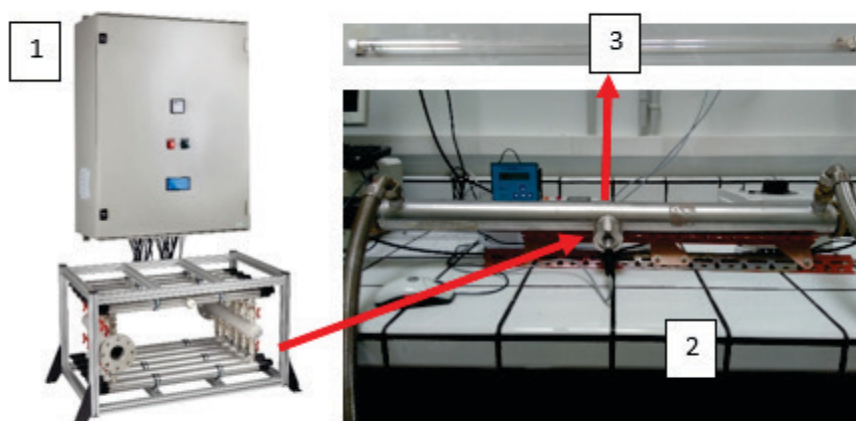


1: cuve ; 2: pompe ; 3: vanne de contrôle du débit ; 4: débitmètre ; 5: point de prélèvement A ; 6: circuit by-pass ; 7: réacteur UV ; 8: point de prélèvement B ; 9: sonde UV ; 10: circuit mode semi-continu ; 11: contrôle de la température

**Figure II.2: vue générale (A) et schéma du système pilote de laboratoire (B).**

### II.1.1.3 Réacteur et lampe UV

Le réacteur UVC utilisé dans le système pilote est un réacteur commercial annulaire en INOX 216L (COMAP WT). Il s'agit d'une unité d'un module conçu pour la désinfection en station d'épuration (*Figure II.3*).



**Figure II.3: module de désinfection UV (1), réacteur UV du pilote expérimental (2) et lampe UV 55W (3).**

L'irradiation UVC est produite par une lampe Philips basse pression d'une puissance électrique de 55 W. Les lampes UV basse pression contiennent du mercure sous forme de gaz à une pression d'environ 0,93 Pa. Les caractéristiques générales de la lampe sont présentées dans le *Tableau II.1*. Un courant électrique circule entre deux électrodes et chauffe la vapeur de mercure. Ce dernier émet alors un rayonnement UV principalement centré autour de 254 nm (environ 85 % du rayonnement). La lampe UV utilisée nécessite des ballasts ferro-magnétiques pour apporter le voltage suffisant qui engendre l'allumage de la lampe. La lampe, placée au centre du réacteur, est isolée de l'eau par un tube en quartz qui laisse passer près de 100% du rayonnement émis. La lame d'eau entre la paroi du réacteur et la lampe est de 1 cm permettant une pénétration des rayons UV même dans le cas d'une eau de faible transmittance (TUV). La lampe UV fournit une puissance germicide de 17,5 W (donnée constructeur) pendant 9000 heures. Une sonde UV (UV Technik) est insérée dans un filet Age situé au milieu du réacteur et donne la puissance UV en W/m<sup>2</sup> à ce point particulier du réacteur (à 1 cm de la lampe). La lampe est préchauffée au minimum 15 minutes avant l'utilisation du pilote

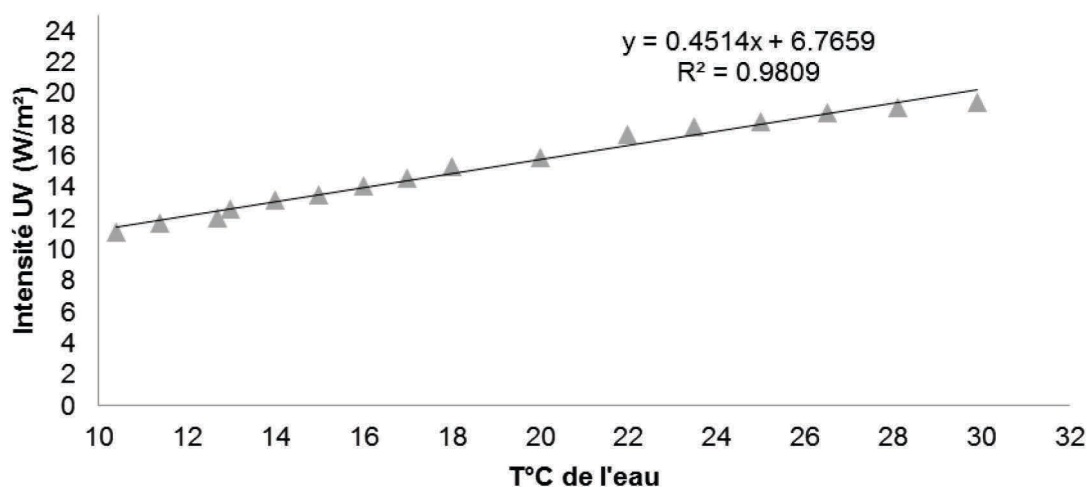
**Tableau II.1 : caractéristiques techniques de la lampe du pilote.**

Longueur (cm)	$\lambda$ (nm)	Puissance (W)	Voltage (V)	Puissance germicide (W)	Ampérage (A)	Durée de vie (h)	Dépréciation en fin de vie (%)
89,5	253,7	55	86	17,5	0,77	9000	10

## II.1.2 Caractérisation et validation du pilote

### II.1.2.1 Effet de la température sur l'efficacité de la lampe

L'efficacité de la lampe dépend de la pression du mercure. Or, cette pression varie en fonction de la température à la surface de la lampe qui dépend elle-même de la température de l'eau. Pour évaluer l'impact de la température sur le système en conditions réelles, le thermorégulateur a été réglé au minimum pour atteindre une température d'environ 10 °C. L'eau qui circule à un débit de 40 L/min, est progressivement réchauffée par la lampe elle-même jusqu'à 30°C. La puissance UV, mesurée par une sonde UV Technik, a été enregistrée sur cette gamme de température qui correspond généralement à celle des eaux usées à traiter. La *Figure II.4* montre que la puissance UV est près de 1,7 fois plus importante à 30 °C qu'à 10 °C (11 W/m<sup>2</sup>). Ce paramètre de température doit donc être parfaitement contrôlé sur le pilote afin de limiter la variation de la puissance UV entre deux expérimentations. Une température de 20 °C est maintenue tout au long des expérimentations sur le pilote, elle correspond à la température ambiante moyenne du laboratoire. Dans ces conditions expérimentales, la valeur de la puissance UV est de 16 W/m<sup>2</sup>. Cette référence permet notamment de contrôler le bon fonctionnement ou l'usure de la lampe.



**Figure II.4:** Effet de la température de l'eau sur l'intensité UV mesurée par la sonde du pilote.

### II.1.2.2 Détermination de la dose UV par biodosimétrie

#### II.1.2.2.1 Facteurs d'influence de la dose UV dans le pilote

Lorsque le système fonctionne en mode continu, il est possible de faire varier le débit et donc le temps de séjour de l'eau dans le réacteur dont dépend la dose UV. En effet, cette dernière, exprimée généralement en mJ/cm<sup>2</sup>, est le produit de la puissance UV par le temps de séjour à un point donné du réacteur. Cette dose UV est l'un des paramètres les plus importants à connaître

lors des expérimentations car elle permet de comparer l'efficacité des traitements. Dans le cas du mode semi-continu, la dose UV dépend du débit et du volume d'eau initial dans la cuve. Ces deux paramètres peuvent donc être modifiés pour obtenir des doses UV différentes. La dose UV émise dépend de nombreuses variables, souvent interdépendantes telles que la géométrie du réacteur (nombre, espacement et puissance des lampes), les caractéristiques des gaines en quartz, la disposition de déflecteurs, la vitesse et la transmittance de l'eau. Ces paramètres sont pris en compte dans l'équation [4] de calcul de dose (ANSES, 2010) :

$$D = \left(\frac{Pt}{S}\right)e^{-kx} \quad [4]$$

où :

D est la dose UV en J/m<sup>2</sup>

P, la puissance biocide de la source de rayonnement UV en W,

S, la surface de la lampe UV en m<sup>2</sup>,

t, le temps d'exposition d'un élément de volume en s,

k, le coefficient d'absorption des rayonnements UV de l'eau à traiter en m<sup>-1</sup>,

x, épaisseur de la lame d'eau en m.

Néanmoins, seule une dose théorique peut être calculée avec cette équation du fait de l'hydraulique complexe du réacteur qui présente généralement un régime turbulent. Pour déterminer la dose UV réelle émise par le réacteur utilisé, une méthode dite biodosimétrique a été choisie.

#### II.1.2.2.2 *Stratégie de calcul de la dose UV dans le pilote*

La biodosimétrie consiste à utiliser un biodosimètre dont la sensibilité aux UV a été étalonnée en laboratoire. Il s'agit de la seule méthode de référence utilisée par les organismes de certification tels que l'ÖNORM, organisme de certification autrichien. Elle permet de déterminer la dose moyenne reçue par une particule élémentaire lors de son trajet dans le réacteur UV et prend donc en compte l'hydraulique du système. La biodosimétrie donne des valeurs précises de dose UV mais est contraignante à mettre en place. Il n'est pas concevable de l'utiliser avant chaque expérimentation. Néanmoins, il existe des logiciels commerciaux qui permettent de calculer une dose UV moyenne en fonction des paramètres du réacteur, du débit et de la transmittance. Dès lors, la stratégie choisie vise à valider l'un de ces logiciels par la méthode biodosimétrique. Par la suite, ce logiciel sera utilisé pour déterminer rapidement les doses UV moyennes atteintes lors des expérimentations sur pilote.

Le choix s'est porté sur le logiciel UVCalc2A développé par la société Bolton Photosciences. En effet, il est déjà utilisé dans différents travaux de recherche (Sindelar *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015). La version acquise permet de déterminer la dose moyenne émise dans un réacteur où le mélange de l'eau est supposé parfait. La dose obtenue est donc la dose UV maximale théorique. A cela doit donc être appliqué un facteur de correction qui peut être déterminé en fonction des résultats obtenus par biodosimétrie.

### II.1.2.2.3 Mode opératoire

Dans cette étude, des spores de *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) ont été choisis comme biodosimètre. Ces micro-organismes sont relativement résistants aux UVC et ont la particularité de présenter une sensibilité linéaire aux UV entre 20 et 60 mJ/cm<sup>2</sup>. Une courbe d'inactivation des spores a été réalisée entre 20 et 80 mJ/cm<sup>2</sup> par le fournisseur. L'équation issue de cette courbe permet de calculer la dose équivalente de réduction (REF) à partir du logarithme décimal de l'abattement mesuré lors des expérimentations :

$$\text{REF} = -\frac{1}{k} \cdot \log\left[1 - \left(1 - 10^{\log\frac{N}{N_0}}\right)^{10^{-d}}\right] [5]$$

où

$N_0$ , est la concentration initiale en spores,

$N$ , la concentration en spores après le traitement UV,

$k$ , la pente de la partie linéaire de la courbe d'inactivation ( $k = 0,0066 \text{ m}^2/\text{J}$ ),

$d$ , le point d'intersection la partie linéaire de la courbe d'inactivation avec l'axe des ordonnées ( $d = 0,66$ ).

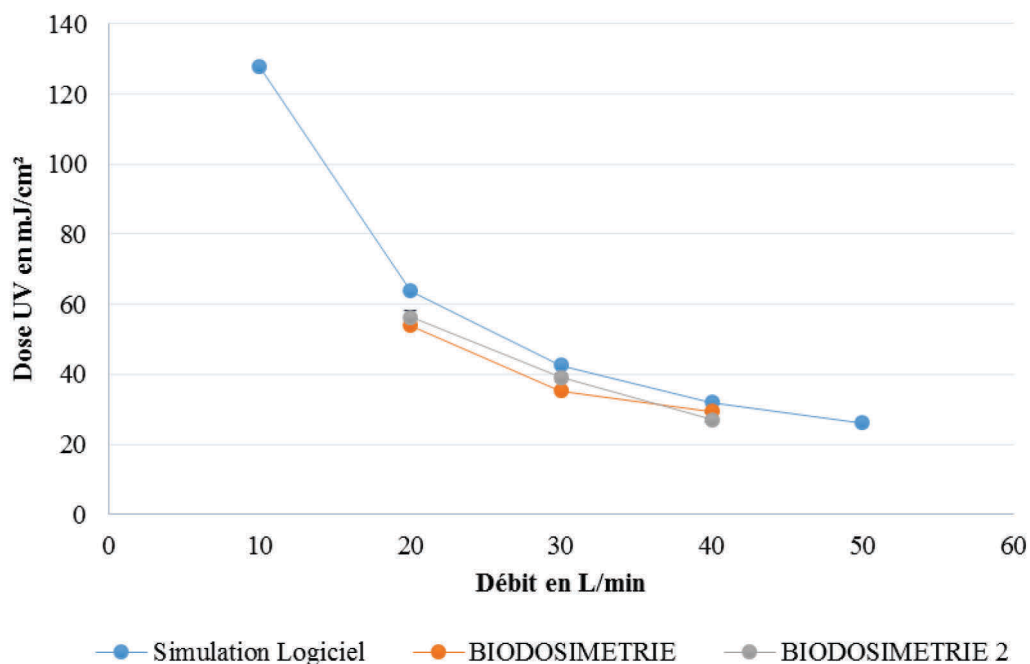
Les constantes  $k$  et  $d$  sont déterminées à partir de la courbe d'inactivation présentée en (ANNEXE 4).

Les spores de *Bacillus*, sous forme lyophilisée, ont été fournis par la société HAI-SO GmbH (Autriche). Après réhydratation dans de l'eau déminéralisée stérile, ils ont été laissés à température ambiante pendant 12 heures. Le test biodosimétrique a été réalisé à une puissance UV maximale (16 W/m<sup>2</sup>) avec variation du débit de 10 L/min à 40 L/min. Il a été répété 2 fois à 2 mois d'intervalle pour vérifier la stabilité de la lampe UV. Tous les tests biodosimétriques sont réalisés avec de l'eau du réseau dont la transmittance est de 97 %. La puissance UV mentionnée est celle mesurée par la sonde UV du pilote.

Une fois les paramètres expérimentaux choisis (débit, transmittance et puissance UV), le biodosimètre est introduit dans la cuve à une concentration d'environ  $5 \cdot 10^5$  UFC/L et homogénéisé quelques minutes. Un premier prélèvement (1 L) est effectué dans la cuve pour déterminer la concentration initiale en spores ( $N_0$ ). Le prélèvement en sortie du réacteur est réalisé une fois que la puissance UV est stabilisée à son maximum (16 W/m<sup>2</sup>) et que le débit est à la valeur souhaitée. Environ 1 litre est échantillonné. Le prélèvement en sortie du réacteur permet de déterminer la concentration en spores restants ( $N$ ). Les échantillons sont analysés en triplicat. La détermination du nombre de colonies bactériennes (unité formant colonie = UFC) est réalisée par la méthode « *Poor plate* » après dilution appropriée des échantillons (Plate count agar, Roth). Les boîtes de Petri sont incubées 44 h à 37 °C. Seules celles possédant entre 20 et 200 colonies sont prises en compte. Le rapport  $\log(N/N_0)$  est déterminé pour chaque échantillon et la dose UV est obtenue à partir de l'équation [5]. Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus par une simulation réalisée avec le logiciel UVCalc2A.

#### II.1.2.2.4 Résultats de validation

La Figure II.5 présente les doses UV obtenues par biodosimétrie lors des deux expérimentations espacées de 2 mois et la modélisation obtenue sous le logiciel UVCalc 2A. L'efficacité de la lampe est stable dans le temps. Les valeurs obtenues par le logiciel UVCalc2A sont très proches des valeurs biodosimétriques pour les trois débits testés. L'écart entre la valeur théorique et la valeur réelle augmente pour les plus faibles débits (8% pour 40 L/min contre 15% pour 20 L/min). En effet, lorsque des doses supérieures à 80 mJ/cm<sup>2</sup> sont atteintes, la réponse du biodosimètre n'est plus linéaire. Un facteur de correction de 0,88 a été déterminé et appliqué par la suite. Le facteur de correction est plus proche de 1 que celui préconisé par le développeur du logiciel (facteur de 0,7). L'application du facteur 0,88 aux valeurs obtenues par le logiciel permet donc de déterminer une dose UV très proche de la dose obtenue par biodosimétrie.



**Figure II.5: comparaison des résultats biodosimétriques obtenus à différents débits sur le pilote avec une simulation réalisée sous le logiciel UVCalc2A**

Cette expérimentation préliminaire a permis de valider le logiciel UVCalc2A pour déterminer les doses UV appliquées lors des expérimentations sur le pilote. Il s'agit de la dose moyenne reçue à un débit donné lors d'un seul passage dans le réacteur.

#### II.1.2.3 Détermination des doses UV expérimentales par le logiciel UVCalc2

Une fois le logiciel validé, il est possible de déterminer les doses UV appliquées à chaque expérimentation pour le mode semi-continu, en connaissant le débit et la transmittance de l'eau. En mode semi-continu (fermé), il est supposé que tout le volume d'eau de la cuve reçoit la même dose UV au cours d'une durée d'expérience donnée. Ainsi, la dose UV pour un seul cycle est

déterminée avec le logiciel UVCalc2A puis est multipliée par le nombre de passages complets du volume d'eau de la cuve selon l'équation [6] :

$$N_{\text{cycles}} = \frac{t}{V/Q} \text{ [6]}$$

où :

$N_{\text{cycles}}$  est le nombre de passage du volume d'eau de la cuve dans le réacteur,

$t$ , la durée du cycle en min,

$V$ , le volume d'eau dans la cuve en L,

$Q$ , le débit dans le système en L/min.

Par exemple, dans le cas d'une expérimentation réalisée à 40 L/min avec l'eau du réseau ( $T = 97\%$ ), la dose UV calculée par le logiciel est de 26,6 mJ/cm<sup>2</sup> (après application du facteur de correction 0,88). Sur une période d'une heure avec un volume d'eau initial de 50 L, les doses UV calculées pour l'eau du réseau à 20°C à différents temps de circulation de l'eau, sont présentées dans le *Tableau II.2*.

**Tableau II.2: Doses UV calculées avec le facteur de correction dans l'eau du réseau.**

Temps de circulation de l'eau en min	0	10	20	30	40	50	60
Doses UVC en mJ/cm <sup>2</sup>	0	212,8	425,6	638,4	851,2	1064	1276,8

Conditions expérimentales :  $Q = 40$  L/min,  $V_{\text{cuve}} = 50$  L, Température = 20 °C,  $T = 97\%$ .

### II.1.3 Réactifs et matrices des essais

Les expérimentations ont tout d'abord porté sur l'étude des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur différents modèles bactériens. Les principaux milieux utilisés sont présentés dans le *Tableau II.3*. Par la suite, c'est la dégradation d'un mélange d'hormones composé d'E1, E2 et EE2 par UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> qui a été étudiée. Pour finir, l'évaluation des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étendue à trois produits pharmaceutiques en mélange : diclofénac, naproxène et ibuprofène. Les différents réactifs sont répertoriés dans le *Tableau II.4*.

#### II.1.3.1 Réactifs

Les milieux utilisés pour dénombrer les micro-organismes modèles de l'étude sont obtenus sous formes de poudre. Les consignes du fournisseur sont respectées pour élaborer les milieux de cultures et les géloses. Une quantité donnée de poudre est pesée pour confectionner 1 litre de medium dans l'eau distillée. L'ensemble est stérilisé dans un autoclave (Laboster) à 121 °C pendant 15 minutes. Les détails des media sont présentés dans le *Tableau II.3*. Le *Tableau II.4* présente les réactifs, micropolluants et oxydants, utilisés au cours de l'étude. Les micropolluants, composés estrogéniques et produits pharmaceutiques, sont utilisés sans purification



complémentaire. Ils sont pré-dissous dans 20 mL d'acétonitrile avant d'être ajoutés dans la cuve à une concentration finale de 5 µM.

**Tableau II.3: principaux milieux utilisés dans l'étude des abattements des micro-organismes modèles (*E. coli*, coliformes et streptocoques).**

Milieux	Quantité (g) pour préparation d'1 L	Couleur colonie	Fournisseur
LB	35	Blanche	Roth
Coliforme chromo agar	26,4	Coliformes : rose <i>E. coli</i> : bleu	Roth
KF Streptocoque	71,4	Rouge	VWR

**Tableau II.4: présentation des principaux composés utilisés dans l'étude de dégradation des micropolluants.**

Molécule	CAS	Formule chimique	Masse molaire	Pureté	fournisseur
Estrone	53-16-7	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	270,366	98,5	Sigma-Aldrich
β-estradiol	50-28-2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,382	98,5	Sigma-Aldrich
17α-ethinyl estradiol	57-63-6	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,403	98,5	Sigma-Aldrich
Diclofénac	15307-86-5	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	296,148	98,5	Sigma-Aldrich
Naproxène	22204-53-1	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	230,259	98,5	Sigma-Aldrich
Ibuprofène	15687-27-1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206,29	98,5	Sigma-Aldrich
Persulfate de potassium	7727-21-1	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	270,322	98,5	Sigma-Aldrich
Peroxyde d'hydrogène	7722-84-1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,02	30%	Carl Roth
Acétonitrile	75-05-8	CH <sub>3</sub> CN	41,05	99%	VWR

### II.1.3.2 Caractéristiques des eaux utilisées

Seuls deux types de matrices ont été utilisés pour l'ensemble des expérimentations. Il s'agit de l'eau du réseau de Villeurbanne et l'eau usée traitée de la STEU de la Feyssine (Villeurbanne). Ces deux matrices se différencient principalement par leur transmittance, leur concentration en matière organique et en bactéries.

L'eau du réseau présente une faible charge organique et une très bonne transmittance (TUV<sub>254 nm</sub> = 97%). Elle ne présente pas de bactéries fécales telles qu'*E. coli* conformément à la réglementation (Directive n° 98/83/CE du 03/11/98 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine). Cette eau est utilisée pour l'évaluation de l'abattement d'*E. coli* au contact d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul. Cette matrice est aussi utilisée pour déterminer la cinétique de dégradation des différents mélanges (hormones ou produits pharmaceutiques) en limitant l'interaction des

différents traitements avec la matière organique et en optimisant la pénétration du rayonnement UV dans l'eau. Cette matrice est facile d'accès et sa qualité est stable dans le temps.

L'eau usée traitée est une matrice plus fortement chargée en matière organique et dont la transmittance est variable selon le jour ( $TUV_{254nm} = 50-70\%$ ). Les micro-organismes naturels de cette matrice ou des micro-organismes exogènes (dopage) sont utilisés pour évaluer la capacité de désinfection des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Elle est aussi utilisée pour déterminer les taux d'abattement des différents mélanges de polluants dans des conditions proches de la réalité.

### II.1.3.2.1 Eau du réseau

L'eau du réseau de Villeurbanne est directement utilisée en tant que matrice peu concentrée en matière organique. Elle est directement injectée dans la cuve. Les caractéristiques physico-chimiques principales sont présentées dans le *Tableau II.5*. Cette matrice est utilisée pour :

- les études biodosimétriques (validation du logiciel, II.1.2.2),
- les études microbiologiques (Chapitre III),
- les études de dégradation des micropolluants (chapitre IV).

**Tableau II.5: caractéristiques de l'eau du réseau (Villeurbanne 69).**

	Chlore total	Couleur	Conductivité	Turbidité	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	TUV (254 nm)	pH
Unité	mg/l	Pt	μS/cm	NFU	mg/l N	%	
ER	0,05	<5 mg/L	332	0,16	<0,05	97	8

TUV: Transmittance UV à 254 nm, trajet optique 10 mm.

### II.1.3.2.2 Eaux usées traitées de station d'épuration

Les eaux usées traitées sont prélevées à la Station de la Feysine (Villeurbanne 69). Cette STEU traite les eaux usées de 300 000 EH, soit 91 000 m<sup>3</sup> d'eaux usées par jour (données Suez). Le dessablage, le dégraissage et la décantation primaire sont réalisés sans réactif. Les eaux prétraitées sont ensuite envoyées vers 3 lignes de traitement biologique pour éliminer la pollution carbonée (bassin d'aération) et la pollution azotée (nitrification / dénitrification). Les abattements moyens sur le mois de janvier 2014 atteignent 95% pour la DCO, 97% pour la DBO et 98% pour les MES (*Tableau II.6*).

**Tableau II.6: principaux paramètres physicochimiques des eaux en entrée et sortie de la STEU de la Feyssine et les abattements correspondants.**

	Entrée station	Sortie station	Abattement moyen
Débit (m <sup>3</sup> /j)	44962±14186	44354±14690	-
DCO (mg/L)	489±110	24±4	95%
DBO (mg/L)	202±42	5±2	97%
MES (mg/L)	247±64	5±1	98%
NK (mg/l N)	39±12	4±3	90%
NH <sub>4</sub> (mg/l N)	27±9	2±1	93%

(Données du mois de janvier 2014)

Les prélèvements sont réalisés dans des bidons en plastique de 35 L en sortie de STEU. L'eau traitée est utilisée le jour même ou stockée à 3 °C pendant 24 h au maximum. Des variations de la qualité de l'eau traitée sont constatées d'un prélèvement à l'autre. Pour que les différents essais restent comparables, seuls les prélèvements pour lesquels la transmittance est supérieure à 50% et le Carbone Organique Dissous (COD) est inférieur à 40 mg/L sont utilisés. Dans le cadre de cette étude, 3 prélèvements ont été exploités, ils sont dénommés « Eau traitée A (ET A) », « Eau traitée B (ET B) » et « Eau traitée C (ET C) ». Les dates de prélèvement ainsi que les paramètres physicochimiques des eaux (fournis par le laboratoire de la station, sauf la transmittance) sont précisés dans le *Tableau II.7*.

**Tableau II.7: caractéristiques des eaux usées traitées de la STEU de la Feyssine.**

	DCO	COD	DBO <sub>5</sub>	MES	NTK	N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N- NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P <sub>t</sub>	TUV (254 nm)	pH
Unités	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l N	mg/l N	mg/l N	mg/l P	%	
ET A (17/01/15)	21,7	11	5,8	4,7	2,4	0,6	0,1	3,8	2,2	70	8
ET B (16/02/15)	18,5	6,1	3	2	5,04	4,24	0,09	4,54	1,28	60	8
ET C (03/03/15)	19	10,6	3	3	2,36	1,31	0,54	3,68	0,9	55	8

ET : Eaux usées Traitées; DCO : Demande Chimique en Oxygène; COD : Carbone Organique Dissous; DBO<sub>5</sub> : Demande Biologique en Oxygène; MES : Matières En Suspension; TUV : Transmittance UV à 254 nm, 10 mm , NTK : Azote Kjeldahl, P<sub>t</sub> : phosphore total.

## II.2 Evaluation de la désinfection par UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Cette étude a pour objectif d'étudier les capacités de désinfection des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le *Tableau II.8* récapitule les expérimentations réalisées. Dans un premier temps, l'effet direct de désinfection du peroxyde d'hydrogène est évalué sur une souche d'*E. coli* sauvage par suivi cinétique en réacteur batch (flacons en verre de 1 Litre). Ensuite, les traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont mis en œuvre dans le pilote sur les bactéries naturelles (endogènes) de l'eau de STEU afin de déterminer l'effet de la dose UV et de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur la désinfection. L'évaluation de cette dernière repose sur des techniques de microbiologie générale basées sur le dénombrement des micro-organismes indicateurs de contamination fécale (*E. coli*, coliformes totaux et streptocoques), mais aussi sur des méthodes analytiques permettant d'évaluer la viabilité de la biomasse bactérienne totale (ATP-métrie et marquage cellulaire).

**Tableau II.8: ensemble des expériences conduites pour l'évaluation de la désinfection par traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

		Etude de la capacité de désinfection de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> seul	Etude de la désinfection par traitements UV et UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Modèle bactérien		<i>E. coli</i> sauvage	<i>E. coli</i>	Coliformes Totaux	Streptocoques
Matrice utilisée		STEU (ET A) + eau du réseau	STEU (ET A)	STEU (ET A)	STEU (ET A)
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg/L	0	non	oui	oui	oui
	50	oui	oui	oui	oui
	100	oui	oui	oui	oui
Dose UV (mJ/cm <sup>2</sup> )		-	10 et 40	10 et 40	10 et 40
Méthode de dénombrement bactérien		Milieu agar chromogène (Chromocult)	Filtration membranaire + Chromocult	Filtration membranaire + Chromocult	Filtration membranaire + KF streptocoque
ATPmétrie		non	Oui	oui	oui

---

## II.2.1 Effet d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul sur *E. coli* « sauvage »

Afin d'évaluer correctement l'efficacité des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quant à la désinfection, il convient préalablement d'établir si le peroxyde d'hydrogène peut, utilisé seul, entraîner l'inactivation de microorganismes seul. *E. coli* a été sélectionnée comme organisme modèle au regard de sa large utilisation comme indicateur de contamination fécale. La souche *E. coli* sauvage a été isolée de l'eau de STEU de la Feyssine sur milieu chromogène. Cette souche est cultivée dans un tube stérile contenant du milieu nutritif LB (Roth) pendant 24h à 37 °C sous agitation (150 tr.min<sup>-1</sup>) pour atteindre une concentration de 10<sup>11</sup> UFC/L. L'effet du peroxyde d'hydrogène sur *E. coli* est déterminé dans l'eau du réseau et dans l'eau de STEU. Les différentes expérimentations sont suivies par le dénombrement des bactéries viables et cultivables sur milieu agar chromogène (CarlRoth). La sensibilité des autres modèles étudiés (coliformes totaux et streptocoques fécaux) au contact d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul n'a pas été évaluée car ceux sont des groupes composés d'espèces bactériennes différentes qu'il n'est pas possible de représenter dans une culture simple. Il serait nécessaire d'isoler chaque espèce bactérienne, de les cultiver et de les tester individuellement.

L'étude est réalisée dans des flacons d'un litre avec soit de l'eau du réseau, soit de l'eau de STEU. *E. coli* est ajoutée à une concentration finale d'environ 1.10<sup>6</sup> UFC/L. Un prélèvement à t = 0 est effectué pour déterminer la concentration initiale en bactéries (N<sub>0</sub>). Le peroxyde d'hydrogène est ajouté à une concentration de 50 mg/L ou 100 mg/L puis des prélèvements réguliers de 40 mL sont effectués dans des tubes Falcon stériles. Un volume d'1 mL de thiosulfate de sodium (40 g/L) est ajouté dans le flacon (concentration finale d'1 g.L<sup>-1</sup>) immédiatement après prélèvement afin de consommer le peroxyde d'hydrogène résiduel. Les microorganismes présents dans les échantillons sont ensuite mis en culture sur milieu chromogène pour dénombrement.

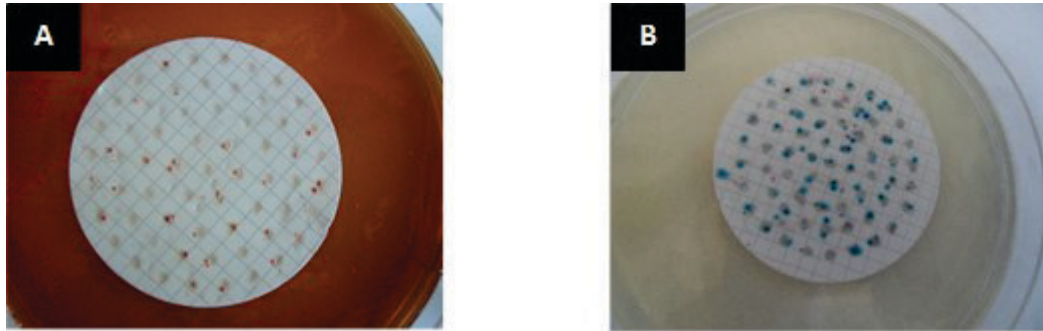
---

## II.2.2 Effet du traitement UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la désinfection de l'eau de STEU

Cette étude cherche à mettre en évidence l'influence de la dose UV et de la concentration en oxydant sur l'efficacité de désinfection de l'eau de STEU. Pour cela deux doses UV (10 et 40 mJ/cm<sup>2</sup>) et trois concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0 mg/L, 50 mg/L et 100 mg/L) ont été étudiées sur les microorganismes endogènes de l'eau de STEU de la Feyssine.

### II.2.2.1 Modèles bactériens utilisés et méthodes de dénombrement

Les bio-indicateurs bactériens communément utilisés (*E. coli*, coliformes totaux et streptocoques fécaux) sont détectés par l'intermédiaire de milieux chromogènes. Chaque échantillon est analysé en triplicat par filtration sur membrane d'acétate de cellulose (Sartorius) après dilution appropriée permettant d'obtenir entre 10 et 200 colonies. *E. coli* et les coliformes totaux sont incubés 24 h à 37 °C sur milieu chromogène. Les bactéries *E. coli* forment des colonies bleues/violettes et les coliformes des colonies rose/saumon. Les streptocoques sont incubés sur milieu sélectif (KF Streptococcus Agar, Roth) pendant 44 h à 37 °C. Les colonies sont rouge vif (*Figure II.6*).



**Figure II.6: dénombrement des colonies de streptocoques (A), de coliformes et d'*E. coli* (B) sur milieux chromogènes après filtration sur membrane d'acétate de cellulose.**

### II.2.2.2 Protocole expérimental

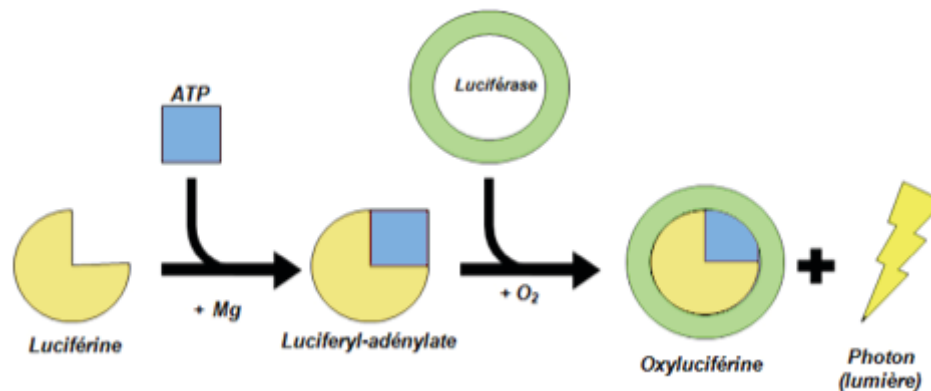
Pour chaque expérimentation, la lampe UV est allumée 15 min avant son utilisation pour une efficacité optimale. La cuve est remplie soit d'eau du réseau soit d'eau usée traitée (50 Litres), une recirculation via le mode by-pass est opérée jusqu'à atteindre une température constante de 20°C. Les différentes solutions en micro-organismes sont injectées dans la cuve et homogénéisées quelques minutes. Un prélèvement est effectué directement dans la cuve pour déterminer la concentration initiale en micro-organismes ( $N_0$ ). Dans le cas de l'évaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le peroxyde d'hydrogène est injecté dans la cuve de manière à obtenir la concentration souhaitée. Le pilote est mis en fonctionnement en mode continu et le prélèvement est effectué lorsque le débit et la puissance UV ciblés sont stables. Un volume d'1 L d'eau est prélevé pour déterminer la concentration finale en micro-organismes (N). Après chaque expérimentation, l'ensemble du système est nettoyé avec un détergent et abondamment rincé à l'eau du réseau.

### II.2.3 Evaluation de la viabilité de la biomasse bactérienne

La plupart des bactéries ne sont pas cultivables sur milieux nutritifs, ces bactéries sont décrites comme viables mais non cultivables (BVNV). Une sous-estimation de la charge bactérienne peut donc se produire lors du dénombrement par mise en culture. Par ailleurs, d'autres bactéries normalement cultivables peuvent entrer dans un état de cellule non cultivable (Xu *et al.*, 1982), notamment suite à un traitement visant la désinfection. Dans ce cas, les bactéries ne sont pas lysées mais seulement inactivées : l'efficacité de la désinfection est donc surestimée. Dès lors, d'autres méthodes d'analyses ont été mises en œuvre pour mieux estimer la viabilité de l'ensemble de la biomasse bactérienne avant et après un traitement de désinfection : l'ATP-métrie et le marquage des bactéries viables. L'ATP-métrie est une méthode de mesure de la quantité d'ATP intracellulaire qui est produite uniquement par les cellules vivantes. Le marquage cellulaire permet de différencier les cellules mortes des vivantes par une différence de couleur : rouge pour les mortes, verte pour les vivantes. Ces deux méthodes sont détaillées ci-dessous.

### II.2.3.1 Test ATP

L'Adénosine TriPhosphate (ATP) est une molécule énergétique présente dans tout organisme vivant. Elle est considérée comme un indicateur de la biomasse d'un échantillon. Il est possible de doser cette molécule grâce à la luciférine qui, en présence de luciférase et d'ATP, émet de la lumière proportionnellement à la quantité initiale d'ATP. Le test ATP n'est pas sélectif et prend donc en compte toutes les bactéries vivantes (*Figure II.7*).



**Figure II.7** : principe du test ATP. Source : <http://atp-metrie.fr/>

Le test ATP a été utilisé dans la présente étude pour évaluer le taux de désinfection des différents échantillons traités après UV seul ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette analyse est réalisée dans l'heure suivant le prélèvement des échantillons. Le dosage de l'ATP est effectué avant et après filtration à 0,22 µm (filtre seringue VWR France) pour quantifier respectivement l'ATP totale et l'ATP extracellulaire. L'ATP intracellulaire est par la suite déterminée par soustraction. Dans une plaque 96 puits stérile (Greiner bio one), des volumes de 6 × 100 µL de chaque échantillon sont déposés dans des conditions également stériles. Des volumes de 6 × 100 µL d'eau stérile sont répartis dans la plaque pour déterminer le bruit de fond (contrôle négatif). Une gamme ATP (de 1 mM à 1.10<sup>-6</sup>mM) est préparée en parallèle. Pour quantifier l'ATP, le test commercial BacTiter-Glo™ Microbial Cell Viability Assay (Promega Biotech Iberica, Spain) et un luminomètre Luminoscan Ascent (Thermo scientific) ont été utilisés. Après reconstitution du réactif selon les indications du fournisseur, 100 µL de ce dernier sont ajoutés dans chaque puits. La plaque est agitée quelques secondes puis placée dans le luminomètre. La lecture est réalisée au bout de 4 minutes. La production de lumière obtenue est exprimée en Unité Relative de Lumière (RLU) et est proportionnelle à la quantité d'ATP de l'échantillon. Les résultats présentés dans l'étude sont exprimés en % d'abattement de l'intensité lumineuse initiale.

### II.2.3.2 Test de viabilité des bactéries par marquage

Le test LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability (Thermofisher) a été mis en place afin d'observer directement les bactéries mortes ou vivantes par microscopie à épifluorescence après les différents traitements. Ce test est constitué de deux marqueurs cellulaires en mélange : le SYTO® 9 qui a une couleur verte et l'iodure de propidium qui a une couleur rouge sous microscopie à épifluorescence. Le SYTO® 9 a la capacité de pénétrer dans toutes les cellules

c'est-à-dire celles ayant une membrane intacte ou endommagée. L'iodure de propidium ne peut, quant à lui, marquer que les cellules dont la membrane est endommagée. Lorsque les deux marqueurs sont présents, l'iodure de propidium entraîne une réduction du signal vert émis par le SYTO® 9. Dès lors, les bactéries possédant une membrane intacte (considérées comme vivantes) vont émettre une couleur fluorescente verte et les bactéries dont la cellule est endommagée (bactéries mortes) vont émettre dans le rouge.

Le Kit commercial L7007 a été utilisé dans cette étude. Le mélange des marqueurs est réalisé dans un tube Eppendorf et homogénéisé. 5 échantillons sont analysés :

- un échantillon témoin positif réalisé sur une culture d'*E. coli sauvage* cultivée,
- un échantillon témoin positif réalisé sur une culture d'*E. coli sauvage* cultivée et soumise à un traitement thermique de 90 °C pendant 10 min,
- un échantillon témoin : eau de STEU sans traitement,
- un échantillon ayant subi le traitement UV (40 mJ/cm<sup>2</sup>),
- un échantillon ayant subi le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 mJ/cm<sup>2</sup> et 50 mg/L).

Pour cela, 2 mL de chaque échantillon sont transférés en triplicat dans des tubes Eppendorf en conditions stériles. Un volume de 6 µL du mélange des marqueurs est ajouté dans chaque tube à analyser. L'ensemble des tubes est homogénéisé avant d'être mis à incuber dans le noir pendant 15 minutes. Environ 5 µL de chaque échantillon sont placés sur une lame en verre de microscope et fixés quelques minutes à 40 °C dans un incubateur.

L'observation des lames est faite sous microscopie à épifluorescence (Olympus type IX81 Inversé) avec les filtres FITC et TRITC. L'ensemble des images est capté par une caméra numérique noir et blanc FluoView II et traité par le logiciel d'acquisition Cell F (AnalySIS).



## II.3 Etude de la dégradation des micropolluants par UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/persulfate

L'objectif est ici de déterminer les cinétiques de dégradations de mélanges de micropolluants soumis à un traitement UV ou UV+ oxydants dans le pilote de laboratoire. Dans cette partie, le mode opératoire pour la mise en œuvre de la dégradation des micropolluants par les différents traitements est tout d'abord présenté. Ensuite les méthodes d'analyses sont décrites : d'une part l'analyse chimique des différents micropolluants pour évaluation de leur dégradation, mais aussi celle des oxydants pour quantification de leur consommation. D'autre part, les analyses biologiques qui permettent d'évaluer l'activité estrogénique des effluents ou bien leur toxicité aigüe. Le *Tableau II.9* résume les différentes expériences réalisées.

**Tableau II.9: résumé des expériences conduites pour l'évaluation de la dégradation de micropolluants par traitements UV et UV+ oxydants .**

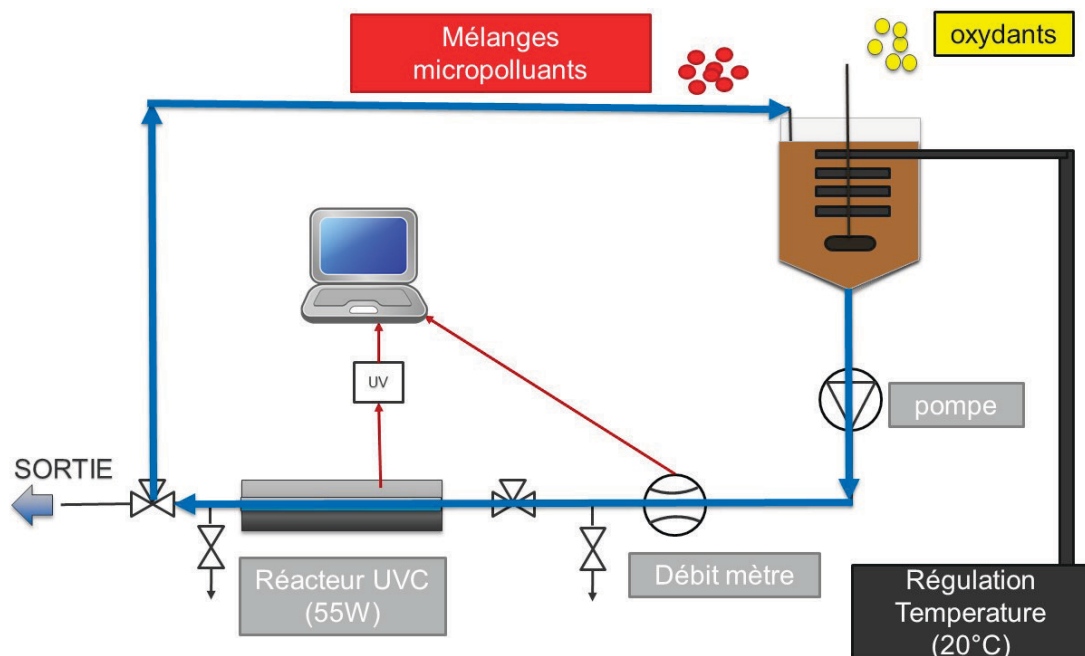
	Expérimentations préliminaires		Etude de l'abattement des micropolluants			
Mélanges de micropolluants	E1, E2, EE2		E1, E2, EE2			Diclofénac, naproxène, ibuprofène
Concentration initiale en micropolluants	5 µM pour chaque micropolluant					
Matrice	Eau réseau	ET A	ET B	ET C		ET C
Oxydant	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Persulfate	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Oxydant] (mg/L)	0/40/90		0/50	30	240	0/30
Test YES	non	non	oui	oui	oui	non
Test V. fisheri	non	non	oui	oui	oui	non

### II.3.1 Mode opératoire

Pour chaque expérimentation, la lampe UV est allumée 15 min avant. L'eau usée traitée est ajoutée dans la cuve et le mode by-pass est mis en route afin d'atteindre un équilibre de la température (20 °C). La *Figure II.8* montre le mode opératoire exécuté sur le pilote. Les hormones (E1, E2 et EE2) ou les produits pharmaceutiques (diclofénac, ibuprofène, naproxène) sont pré-dissous dans 10 mL d'acétonitrile (6,25 mM) qui sont ensuite ajoutés aux 50 litres d'eau de la cuve (dilution par 2500) pour atteindre une concentration finale de 5 µM pour chaque composé.

Lors de leur utilisation, les oxydants ( $H_2O_2$  ou persulfate de potassium) sont également ajoutés directement dans la cuve à la concentration souhaitée (*Tableau II.8*). L'ensemble est homogénéisé pendant 2 minutes. Lorsque tous les paramètres sont stabilisés et que les réactifs sont homogénéisés, le mode semi-continu est enclenché. A cet instant, le chronomètre est déclenché.

Pour chaque expérimentation, 6 à 7 prélèvements de 40 mL sont effectués régulièrement et analysés par HPLC-UV afin de déterminer les cinétiques d'abattement des différents polluants. Le volume prélevé suffit pour effectuer l'ensemble des analyses décrites ci-dessous. Comme lors de l'évaluation de la désinfection, du thiosulfate de sodium à 1 g/L (2 mL d'une solution à 40 g/L) est systématiquement ajouté dans tous les échantillons juste après prélèvement afin d'éliminer l'oxydant résiduel. Pour chaque échantillon, le temps de prélèvement est précisément noté. Il permet ensuite de déterminer la dose UV reçue via le logiciel UVCalc2 en fonction de la transmittance de l'eau utilisée, du débit et du volume introduit dans la cuve.



**Figure II.8:** utilisation du pilote en mode semi-continu pour l'étude des cinétiques de dégradation des différents micropolluants.

### II.3.2 Calcul des constantes de dégradation et des taux de dégradation

L'évaluation des différents traitements est tout d'abord basée sur la comparaison des constantes de dégradation qui traduisent la vitesse d'élimination des différents composés en fonction de la dose UV. A partir des concentrations initiales  $[C_0]$  et finale  $[C]$  obtenues par analyse chimique (HPLC-UV) ou biologique (YES), la droite  $\ln([C]/[C_0]) = -k (\text{Dose UV}) + b$  est tracée. Les constantes de dégradation ( $k$ ) sont alors directement obtenues à partir de cette droite.

Les taux de dégradation (Tx) à une dose donnée (généralement 1000 mJ/cm<sup>2</sup>) sont également calculés pour comparer les traitements. Ils sont obtenus à partir de l'équation [7] :

$$Tx (\%) = (1 - e^{(-k \cdot Dose\ UV)}) \cdot 100$$

Où

Tx est le taux d'abattement du polluant en %

La dose UV est la dose obtenue en fonction du temps de prélèvement et des paramètres du pilote

-k est la constant de dégradation obtenue lors des cinétiques.

## II.3.3 Méthodes d'analyse chimique

### II.3.3.1 Quantification des micropolluants par HPLC-UV

L'appareil utilisé est un UHPLC Ultimate 3000+ de Thermo Fisher équipé d'une colonne X-Bridge C18 (2,5 µm 4,6×75mm) de chez Waters. Cet appareil est utilisé en routine pour les analyses des échantillons issus du pilote après filtration (0,45 µm). Deux méthodes d'analyse par HPLC-UV ont été développées afin d'optimiser les temps de rétention (TR) ainsi que les limites de détection (LD) et quantification (LQ) : l'une cible les 3 hormones (E1, E2 et EE2) et l'autre, les 3 produits pharmaceutiques étudiés (diclofénac, ibuprofène et naproxène). Le choix d'une détection des molécules en mélange permet de se rapprocher des conditions réelles. Pour les deux méthodes, le débit de la phase mobile est réglé à 1,5 mL.min<sup>-1</sup> et l'élution est isocratique. Pour l'analyse des hormones, la phase mobile utilisée est composée de 50 % d'eau et 50 % d'acétonitrile acidifié avec 0,1 % d'HCOOH. Pour l'analyse des médicaments, la phase mobile contient 40 % d'eau, 0,04 % d'acide acétique glacial et 60 % d'acétonitrile. Ces conditions permettent d'obtenir les TR, LD et LQ présentés dans le *Tableau II.10*.

**Tableau II.10: conditions d'analyse et sensibilités atteintes pour les 2 méthodes analytiques développées.**

	Molécules	Volume injecté (µL)	λ (nm)	TR (min)	LQ (µg/L)	LD (µg/L)
Méthode 1	E1	80	200	2	25	10
	E2	80	200	1,51	25	10
	EE2	80	200	1,79	25	10
Méthode 2	Ibuprofène	40	226	2,03	43	26
	Diclofénac	40	281	1,8	26	15
	Naproxène	40	236	1,2	10	6

λ : longueur d'onde de détection ; TR : temps de rétention ; LD : limite de détection LQ : limite de quantification

### II.3.3.2 Suivi de la concentration en peroxyde d'hydrogène

La nécessité d'un test rapide pour analyser les concentrations en peroxyde d'hydrogène avant et après traitement a conduit à utiliser un test commercial plutôt qu'un dosage volumétrique. Le choix s'est porté sur le « peroxide test spectroquant® » (Merck) qui permet de déterminer des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la gamme 2,0 – 20,0 mg/L. Il est basé sur la formation du complexe acide pertitanique lors de la réaction d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec l'oxalate de potassium et de titane (C<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ti) en milieu acide. La couleur jaune du complexe formé permet un dosage par spectrophotométrie à 410 nm. L'absorbance lue (spectrophotomètre Jasco V-630-bio) est multipliée par 52,3 pour obtenir la concentration massique en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la solution. Cette valeur correspond à la pente de la droite étalon du test. La linéarité de cette droite étalon ainsi que le coefficient utilisé ont été vérifiés par un dosage de solutions diluées dans la gamme 0-50 mg/L par la méthode au permanganate de potassium et comparé à un dosage par le test commercial. L'écart est inférieur à 5 %.

### II.3.3.3 Suivi de la concentration en persulfate

Le suivi de la concentration résiduelle en persulfate est réalisée à partir d'un test commercial (Chemetrics). En solution acide, le persulfate oxyde les ions Fe<sup>2+</sup> en ions Fe<sup>3+</sup> qui réagissent avec le thiocyanate d'ammonium. Cette réaction engendre du thiocyanate ferrique de couleur rouge/orangé, proportionnellement à la quantité initiale de persulfate. La méthode a été adaptée pour une lecture par spectrophotométrie à 500 nm. Les échantillons sont dilués de façon à être dans la gamme de mesure.

---

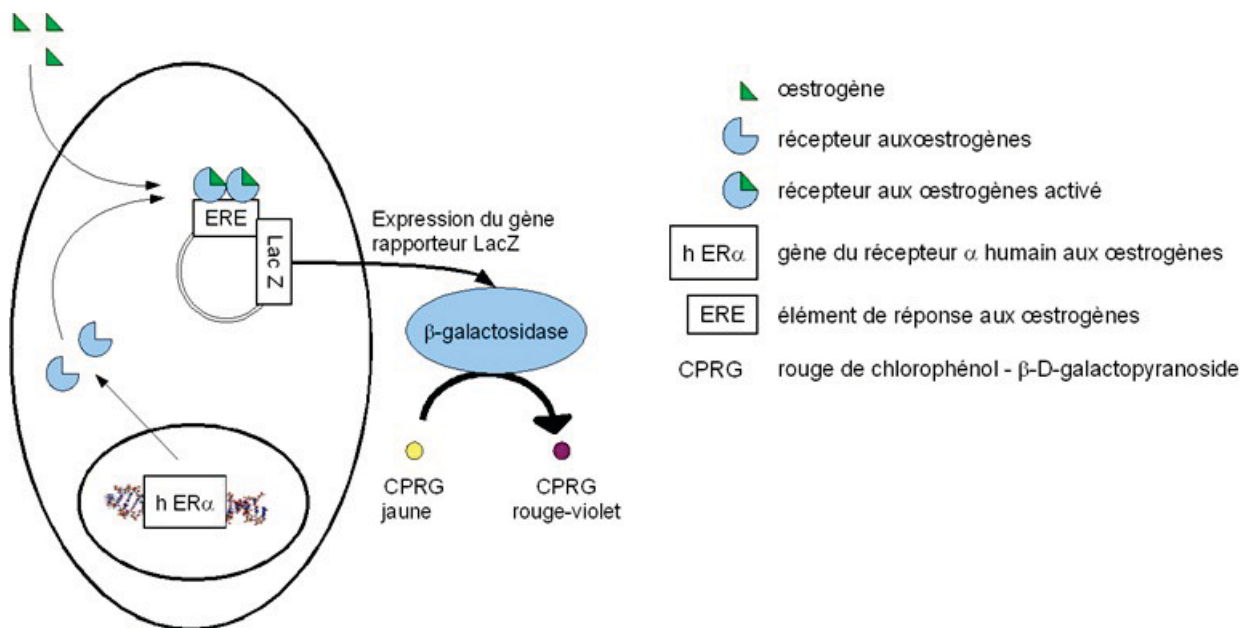
## II.3.4 Méthodes d'analyse biologique

Les analyses biologiques de cette étude reposent sur des bioessais *in vitro* dont l'objectif est d'obtenir un signal mesurable en présence de molécules estrogéniques ou hautement toxiques. Ils sont ainsi très complémentaires des analyses chimiques car ils permettent d'évaluer la capacité des différents traitements testés à abattre les activités estrogéniques ou toxiques liées aux molécules initiales à dégrader. Ces tests ont également la capacité de mettre en évidence la formation de sous-produits de dégradation qui pourraient présenter une activité estrogénique ou toxique similaire ou plus importante que celle des molécules initiales. D'autre part, la complexité chimique de l'eau de STEU implique la présence de nombreuses molécules autres que celles ciblées dans le cadre de cette étude et quantifiées par les méthodes analytiques chimiques déployées. Or, ces molécules non ciblées peuvent elles aussi présenter une activité estrogénique ou une certaine toxicité détectable par les bioessais. Le choix s'est porté sur le test Yeast Estrogen Screen (YES) (Routledge and Sumpter, 1996) pour l'évaluation de l'activité estrogénique et sur le test *Vibrio fischeri* (Olmez-Hanci *et al.*, 2014) pour celle de la toxicité aiguë, en raison de leur fiabilité et de leur capacité de réponse à un large spectre de contaminants.

## II.3.4.1 Test Yeast Estrogen Screen (YES)

### II.3.4.1.1 Généralités et préparations

Le test YES est adapté de t Routledge et Sumpter (1996). Le principe général du test est présenté dans la *Figure II.9*. Il est réalisé à partir d'une levure (*Saccharomyces cerevisiae* dite levure du boulanger) génétiquement modifiée qui contient un gène codant pour le récepteur humain aux œstrogènes ( $\alpha$ hER) dans son génome. La levure exprime constitutivement ce récepteur ainsi qu'un plasmide portant le gène rapporteur lac-Z, lui-même sous le contrôle de l'élément de réponse aux œstrogènes ERE. Lorsqu'un composé actif œstrogénique se lie à ERE, il active la transcription du gène lac-Z qui engendre la synthèse de la  $\beta$ -galactosidase. Cette enzyme a la capacité de dégrader le Chlorophénol rouge- $\beta$ -D-galactopyranoside (CPRG) provoquant le passage de la couleur du milieu du jaune au rouge. Ainsi, l'intensité de la coloration rouge est un indicateur de l'œstrogénicité de la solution testée. La sensibilité du test YES est variable selon les études mais les EC50 (concentrations nécessaires pour atteindre 50 % de l'activité maximale) de E2 et EE2 se situent généralement aux environs de 0,15-0,20 nM (Bistan *et al.*, 2012; Nelson *et al.*, 2007; Rutishauser *et al.*, 2004).



**Figure II.9: schéma général du fonctionnement du test YES  
(d'après Routledge et Sumpter, 1996).**

La souche de levure modifiée *S. cerevisiae* a été fournie par l'Université du Havre et mise en culture au sein du Laboratoire écotoxicologie (IRSTEA Lyon). Une attention particulière a été apportée à la propreté de la verrerie : un rinçage à l'acétone, puis à l'éthanol et enfin à l'eau ultra pure sont effectués lors de chaque test.

Tous les réactifs proviennent de chez Carl Roth (Allemagne). Le détail des réactifs et des solutions est présenté en ANNEXE 5. Les différents milieux de culture sont préparés puis autoclavés (milieu minimum, solution de glucose, d'acide L-aspartique, de L-thréonine) ou filtrés sur 0,2  $\mu$ m (sulfate de cuivre, CPRG). Une solution mère d'E2 à 0,85 mg/mL (3,12 mM) est préparée avant chaque test. Cette solution est diluée 25 fois en cascade soit 15625 fois pour

obtenir une concentration finale de 54,48  $\mu\text{g/L}$ . Cette solution sert à réaliser une courbe étalon qui permet de déterminer l'EC50 d'E2. Cette EC50 d'E2 est par la suite comparée aux EC50 obtenues pour chaque échantillon testé afin d'exprimer les résultats en équivalent E2.

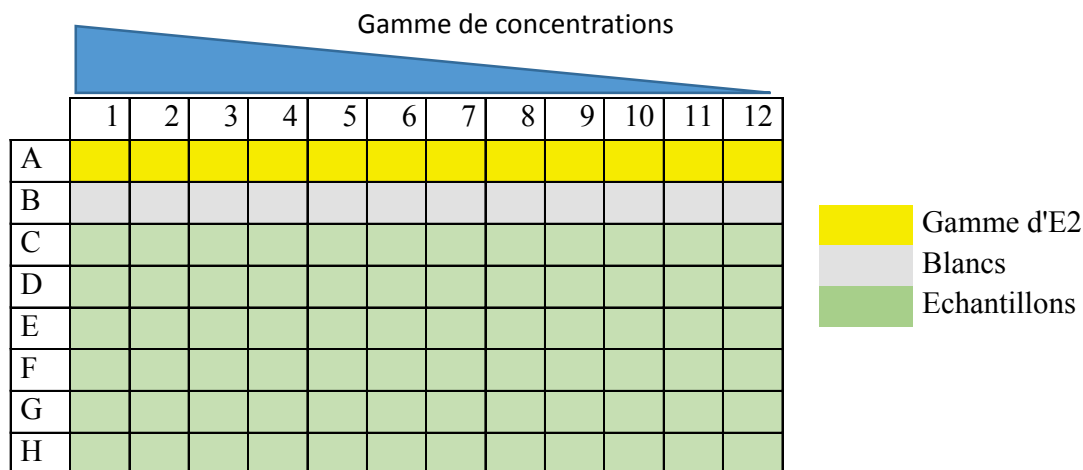
### II.3.4.1.2 Conduite du test YES

- Préparation de la pré-culture

Une pré-culture de levure est lancée 24 h avant le test. Pour cela, 150  $\mu\text{L}$  d'une solution mère de levure concentrée 10 fois (conservée à  $-20^\circ\text{C}$ ) sont ajoutés à 15 mL de milieu de culture dans un erlen de 250 mL. La culture est réalisée sous agitation à  $150 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et à une température de  $28^\circ\text{C}$  jusqu'à atteindre une absorbance d'environ 1 à 640 nm (après 48h au maximum).

- Déroulement du test

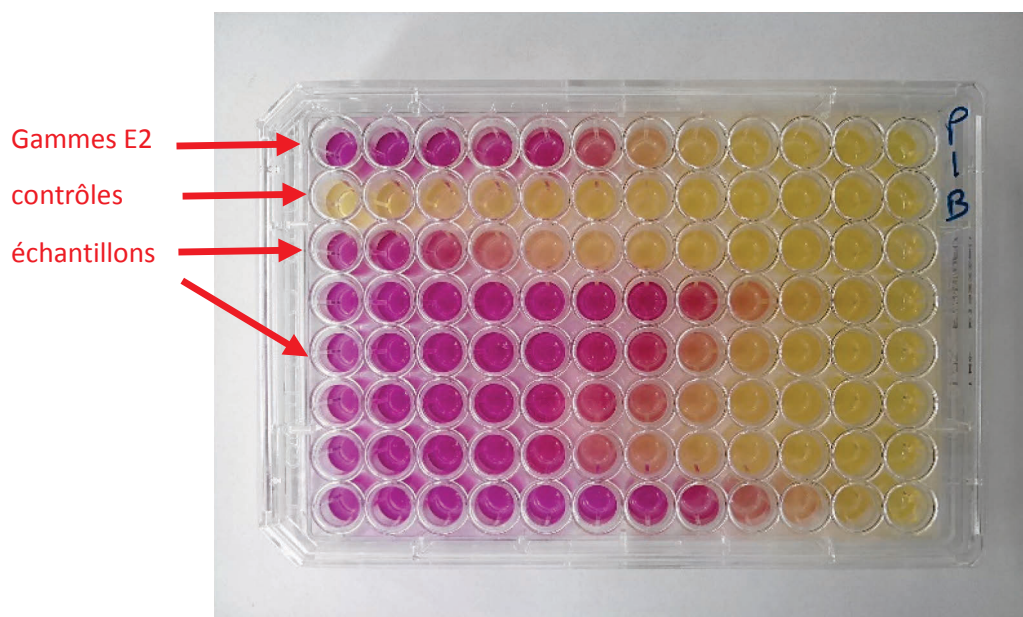
La première ligne de chaque plaque sert de contrôle positif. Elle contient la gamme de concentration en E2 s'étendant de 4,9 pM à 10 nM permettant de déterminer l'EC50 de E2 (Figure II.10). Un volume de 140  $\mu\text{L}$  de chaque échantillon à analyser est transféré dans la colonne 1 d'une plaque 96 puits dans des conditions stériles (Cellstar, Greiner bio-one). Dans chaque autre puits, 70  $\mu\text{L}$  de milieu minimum sont ajoutés. Ensuite, 70  $\mu\text{L}$  de chaque échantillon de la colonne 1 sont prélevés à l'aide d'une pipette multicanaux et sont injectés dans la colonne 2. Après homogénéisation, 70  $\mu\text{L}$  de chaque échantillon de la colonne 2 sont à nouveau prélevés et sont injectés dans la colonne 3. Ceci est répété pour les puits suivants afin d'obtenir pour chaque ligne une dilution en série d'un facteur 2.



**Figure II.10: plaque de dilution pour la mise en œuvre du test YES.**

A partir de la plaque de dilution, 10  $\mu\text{L}$  de chaque puits sont ensuite placés dans 2 nouvelles plaques dites d'incubation. 200  $\mu\text{L}$  de milieu de test contenant le CPRG sont alors ajoutés dans chaque puits. Un film plastique est apposé sur chaque plaque avant qu'elle ne soit placée dans l'incubateur pendant 72 à 96 h sans agitation à  $30^\circ\text{C}$ . Ce film plastique limite l'évaporation du milieu qui pourrait entraîner une surestimation de la réponse colorée. Des

contrôles négatifs sont mis en place pour chaque plaque en ligne 2 (*Figure II.11*). Ils contiennent uniquement du milieu de culture complet (levure + CPRG mais aucun autre réactif).



**Figure II.11: exemple de plaques de test YES obtenues après 96 heures d'incubation**

L'absorbance, ou Densité Optique (DO), des plaques est mesurée par un lecteur de plaques TECAN Safire à 540 nm (réponse colorimétrique rouge) et 620 nm (absorbance des levures). La valeur de DO pour un puits est donc calculée selon l'équation [7]

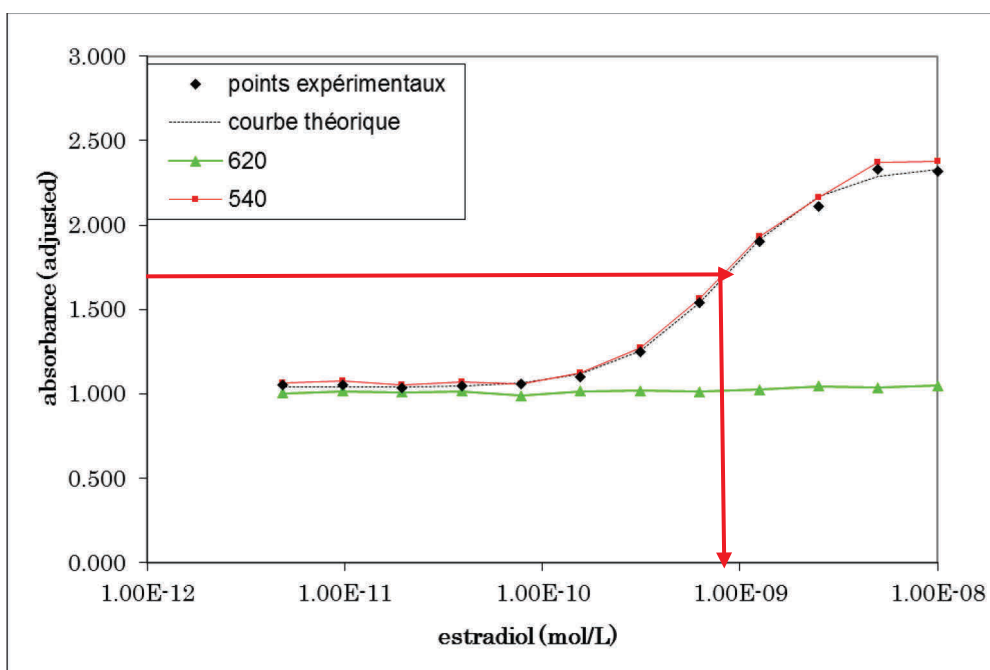
$$DO \text{ expérimentale} = DO_{540} - (DO_{620} - DO_{620 \text{ blanc}}). [7]$$

Les données sont ensuite traitées par rapport à la courbe étalon obtenue à partir de la solution d'E2 diluée. La réponse estrogénique des échantillons est exprimée en équivalent E2. Les données obtenues sont traitées par un fichier macro Excel développé par l'Université du Havre (développé par Xavier Denier doctorant au LEMA de l'Université du Havre).

#### II.3.4.2 Validation du test YES

La *Figure II.12* montre la réponse des levures à la gamme de concentrations d'E2 (témoin positif) lors du traitement des données sous le macro Excel. Pour chaque plaque, il y a une lecture à 540 nm et une lecture à 620 nm. A partir de ces jeux de données, il est possible de déterminer l'EC50 de la gamme d'E2. Les points expérimentaux sont obtenus selon l'équation [7]. Par la suite, un solveur du macro Excel permet de superposer la courbe théorique à la courbe expérimentale en faisant en sorte qu'il y ait le moins de différence possible. L'indice de qualité de la courbe (quality of curvefit) doit être inférieur à 0,4. Dans cet exemple, l'EC50 atteint  $8,30 \cdot 10^{-10}$  M.

parameters for curve fitting	A	1.040	minimum	quality of curvefit 0.1829
	B	1.676	pente	
	C	226.001	position	
	D	2.350	maximum	



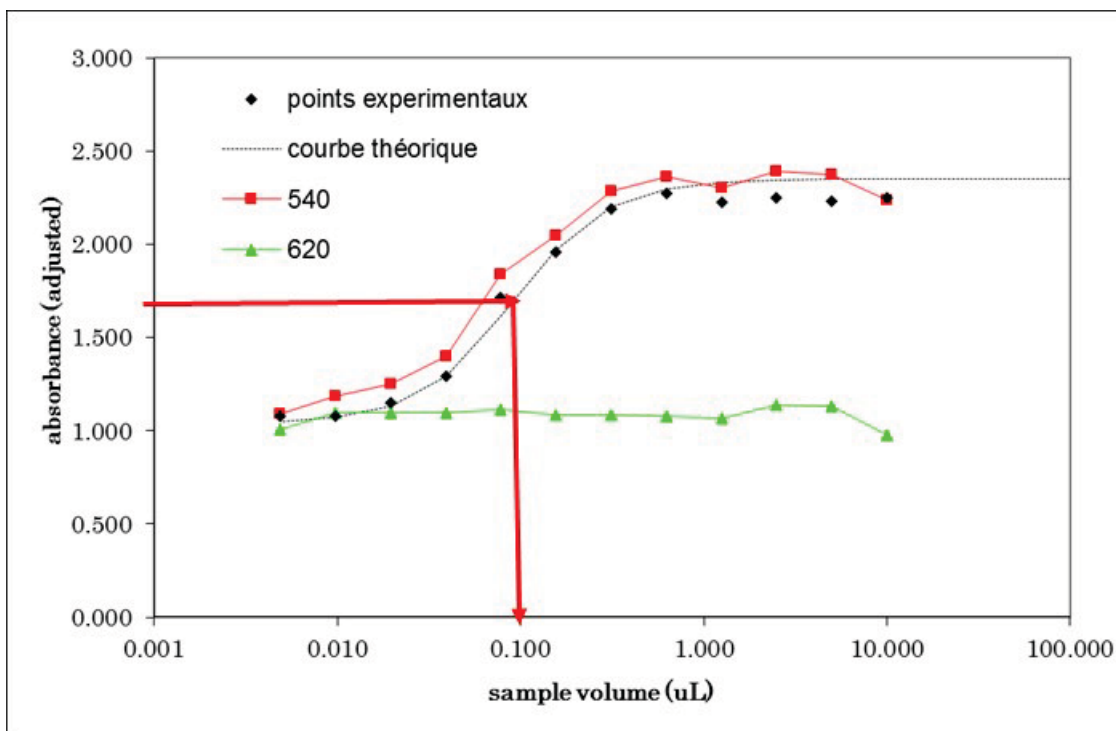
Position Sur la courbe (%)	Absorbance (ABS)	Concentration dans le puits (ng/L)	Concentration dans le puits (M)
50	1.695	226.001	8.30E <sup>-10</sup>

**Figure II.12: exemple de courbes dose réponse obtenues par le test YES pour l'hormone E2 et paramètres calculés par le fichier macro Excel.**

Par la suite le même mode opératoire est effectué pour les différents échantillons (Figure II.13). La courbe a théoriquement le même maximum, le même minimum et la même pente que la courbe étalon d'E2. Seule sa position varie en fonction de la concentration. L'EC50 est donc obtenue à une DO de 1,695. L'EC50 de chaque échantillon peut alors être rapportée à une concentration équivalente E2 (ng d'équivalent Estradiol /  $\mu$ L), dans cet exemple : 0,5 ng/ $\mu$ L

Le test est validé lorsque l'absorbance maximale des points expérimentaux se situe aux environs de 2. Cette valeur indique que les levures ont bien réagi à la présence d'estrogènes entraînant la dégradation du CPRG. Une densité optique inférieure indique que les levures se sont faiblement développées ou qu'elles sont peu sensibles à la présence d'estrogène. La densité optique à 620 nm permet de vérifier la croissance des levures. Elle doit être proche de 1, ce qui est vérifié pour l'ensemble des puits. Une densité optique trop faible indiquerait que les levures ne se sont pas développées. Une densité optique trop élevée pourrait correspondre à une contamination bactérienne qui troublerait le milieu. L'EC50 des levures à l'E2 permet de déterminer la sensibilité du test YES.





**Figure II.13:** exemple de courbe obtenue pour un échantillon analysé par test YES. L'EC50 est obtenue pour un volume d'environ 0,091  $\mu\text{L}$  soit 0,5 ng d'équivalent E2/ $\mu\text{L}$

Afin de déterminer la reproductibilité de l'expérimentation et la sensibilité de la levure, les gammes étalons de 10 tests YES réalisés sur une année ont été analysées. Le *Tableau II.11* présente les valeurs moyennes et les écarts types obtenus sur ces 10 tests. L'EC50 calculée est de  $147 \pm 23$  ng/L ce qui correspond à environ 0,54 nM. Différentes études ont mentionné des valeurs d'EC50 comprises entre 27 et 218 ng/L (Bistan, 2011). Par comparaison, la sensibilité du test YES réalisé dans la présente étude se situe dans la fourchette basse. Cependant, elle est stable et reproductible dans le temps ce qui permet de comparer des résultats obtenus à plusieurs mois d'intervalle. Le test YES est également très fiable car aucune contamination n'a été constatée sur ces 10 tests. Une absorbance de 2 est généralement observée après 96 h d'incubation.

**Tableau II.11:** sensibilité moyenne et paramètres du test YES obtenus sur 10 expérimentations.

Absorbance à EC50	EC50	EC50	Absorbance minimum	Absorbance maximale
(ABS)	(ng/L)	(M)	(ABS)	(ABS)
$1,59 \pm 0,12$	$147 \pm 23$	$5,38 \pm 0,84 \cdot 10^{-10}$	$1,00 \pm 0,07$	$2,18 \pm 0,26$

### II.3.4.3 Test *Vibrio fisheri*

La toxicité aigüe des échantillons est déterminée par le test normalisé Microtox qui utilise la bactérie *Vibrio fisheri* (ISO 11348-3, 2007). Cette bactérie est un microorganisme marin qui émet naturellement de la lumière. Le phénomène de bioluminescence est lié au cycle énergétique de la cellule. Une inhibition de la bioluminescence peut donc être interprétée comme une perturbation du métabolisme énergétique de la bactérie. Si une substance affecte ce métabolisme, alors il engendre une inhibition proportionnelle de la luminescence qui est mesurable. Le kit commercial BioTox™ fourni par (Aboatox Oy, Finlande) a été utilisé en conformité avec la norme ISO 11348-3 (2007). L'essai consiste à reconstituer dans un milieu liquide salin une souche de bactérie lyophilisée et à l'exposer pendant 30 minutes à l'échantillon susceptible de présenter une toxicité aigüe. Après la période d'exposition, le niveau de réduction de la bioluminescence est comparé à celui des groupes témoins (matrices sans traitement). Ce test est fiable, standardisé et largement utilisé pour comparer les efficacités de traitement dans des eaux plus ou moins chargées en matière organique ou polluants (Olmez-Hanci *et al.*, 2014; Rozas *et al.*, 2016).

Après les différents traitements appliqués (UV, UV + oxydant), le pH des échantillons est ajusté à 7 si nécessaire et 2 % de NaCl (m/v) sont ajoutés. 200 µL de la suspension bactérienne sont mélangés à 200 µL d'échantillon à analyser dans une microplaque de 96 puits (Thermo Scientific Nunc®). Chaque échantillon est analysé en triplicat. La température des échantillons est maintenue à 15 °C tout au long de l'expérimentation. L'intensité maximale de lumière de chaque échantillon est mesurée lors des premières secondes de contact à l'aide d'un Luminoscan Ascent (Thermo scientific). Le signal lumineux est ensuite mesuré 30 minutes plus tard. Différents contrôles sont préparés en parallèle :

- une solution à 2 % de NaCl (filtrée à 0,22 µm) sert de contrôle négatif (aucune substance nocive);
- la matrice utilisée (eau du réseau ou eau traitée) sans aucun traitement ;
- une solution de dichromate de potassium (18,75 mg Cr<sub>VI</sub>/L) sert de contrôle positif, doit entraîner une baisse de l'intensité lumineuse de l'ordre de 50%.

Le pourcentage d'inhibition de *Vibrio fisheri* est calculé selon la formule :

$$\%INHIBITION= 100 - [100 \cdot (I_{\text{echt}=30} / KF) \cdot I_{\text{echt } t=0}]$$

Où

KF : facteur de correction,  $KF = I_{\text{NaCl } t=30} / I_{\text{NaCl } t=0}$  ;

$I_{\text{echt}30}$  : intensité lumineuse de l'échantillon mesurée après 30 minutes ;

$I_{\text{echt } t0}$  : intensité lumineuse initiale de l'échantillon ;

$I_{\text{NaCl } t30}$  : intensité lumineuse du contrôle mesurée après 30 minutes ;

$I_{\text{NaCl } t0}$  : intensité lumineuse initiale du contrôle.

L'ensemble des résultats du test *V. fisheri* est présenté sous la forme du pourcentage d'inhibition.

---

# **Chapitre III Evaluation de la désinfection par traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'échelle pilote**

---

## III.1 Introduction

---

Cette étude a pour objectif de comparer l'efficacité de désinfection des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le pilote de laboratoire à des doses UV inférieures ou égales à celles communément utilisées en désinfection (40 mJ/cm<sup>2</sup>). Dans un premier temps, l'étude est réalisée sur des modèles bactériens indicateurs normalisés (*Escherichia coli*, Coliformes totaux et Streptocoques), dans l'eau de station d'épuration (STEU). L'effet de désinfection du peroxyde d'hydrogène seul est tout d'abord évalué sur une souche d'*E. coli* dite sauvage car isolée depuis l'eau de STEU de la Feyssine. Par la suite, l'objectif est de déterminer l'effet de la dose UV et de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'abattement des modèles bactériens. Dans un second temps, ces mêmes traitements sont évalués sur la biomasse bactérienne totale d'une eau de STEU (Feyssine) par l'intermédiaire d'un test de dosage ATP (ATPmétrie) et d'un test de viabilité des bactéries par marquage (test LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability). Ces deux méthodes permettent notamment de déterminer si les bactéries sont détruites ou seulement inactivées. Les résultats sont comparés à la réglementation française actuelle du recyclage de l'eau (REUT).

## III.2 Effet d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur *Escherichia coli*

---

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant actuellement utilisé pour la désinfection, notamment en industries alimentaires. L'évaluation de la plus-value du couplage UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nécessite de déterminer, au préalable, l'effet du peroxyde d'hydrogène utilisé seul. L'objectif est de distinguer l'efficacité de désinfection du couplage UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (formation de radicaux hydroxyles) de celle d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul.

### III.2.1 Résultats et discussion

La souche d'*E. coli* sauvage de l'eau de STEU de la Feyssine présente une forte sensibilité à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau du réseau. Le taux d'abattement est supérieur à 4,5 log après 30 minutes de contact avec 100 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figure III.1). L'effet de la concentration en oxydant est prononcé : pour une même durée d'exposition et une concentration deux fois moindre (50 mg/L), le taux d'abattement est de seulement 1,5 log. L'expérimentation n'est pas poursuivie au-delà de 30 minutes car plus aucune bactérie n'est détectée (sensibilité 0,1 UFC/mL). Ces résultats rejoignent ceux de Watts *et al.* (2003) qui observent que l'inactivation d'une souche commerciale d'*E. coli* (ATCC No. 35218) dépend de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A des concentrations identiques à la présente étude, soit 51 et 102 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mais avec un temps de contact deux fois plus important (60 minutes), ils obtiennent un abattement d'environ 1 et 3 log, respectivement. A l'inverse, Ng *et al.* (2015) ont remarqué qu'il n'y avait aucune inactivation d'*E. coli* K-12, une souche sauvage d'*E. coli*, pour des concentrations d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inférieures à 2 mM (68 mg/l) même au bout de 8h. De même, en exposant *E. coli* K-12 à 10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans de l'eau milliQ, Rincón et

Pulgarin (2004) n'ont pas observé d'abattement après plus de 150 minutes d'exposition, confortant les observations de Ng *et al.* (2015) pour cette souche bactérienne. Dans l'étude de Labas *et al.* (2007), une concentration minimum en oxydant (100 mg/L) et un temps de contact conséquent (4 heures) est nécessaire pour obtenir un abattement d'au moins 4 log (99,99%) d'une autre souche d'*E. coli* (ATCC 8739), soit 200 fois moins rapide qu'une désinfection par UV ( $2,76 \pm 0,07 \text{ mW.cm}^{-2}$  à 253,7 nm).



**Figure III.1: influence de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 et 100 mg/L) sur l'abattement d'une souche d'*E. coli* sauvage dans l'eau du réseau.**

La variation de la sensibilité d'*E. coli* au contact d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut aller de la résistance complète à une forte sensibilité selon les souches bactériennes et les doses appliquées (10-100 mg/L). Ces résultats peuvent s'expliquer par l'existence de mécanismes de défense au stress oxydant chez les bactéries. En effet, certaines enzymes telles que les catalases, superoxyde dismutases ou exonucléases ont la capacité d'inhiber l'action oxydante du peroxyde d'hydrogène (Demple *et al.*, 1983), notamment chez *E. coli* (Borisov *et al.*, 2013; Linn et Imlay, 1987). En fonction de la capacité des bactéries à mobiliser ces mécanismes, la résistance au peroxyde peut varier d'une espèce à l'autre mais aussi d'une souche à l'autre.

S'il a été possible d'obtenir un abattement significatif d'*E. coli* dans l'eau du réseau, en revanche, dans l'eau de STEU, l'effet d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 mg/L) seul est négligeable : le *Tableau III-1* montre que le taux d'abattement maximal atteint est de 0,46 log au bout de 120 minutes d'exposition, durée largement supérieure à celle des essais menés par la suite avec le pilote de laboratoire (< 5 min).

**Tableau III.1: cinétique d'abattement d'*E. coli* dans l'eau de STEU (ET A) au contact de 100mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Temps de contact	0	5	20	30	60
Abattement en log	-0,46	-0,47±0,01	0,16±0,15	0,43±0,01	0,46

Ces résultats sont en accord avec de précédents travaux reportés dans la littérature. Par exemple, Manane *et al.* (2007) n'ont observé aucune inactivation des micro-organismes étudiés (*E. coli*, et phages T4, T7 et MS2) à 25 mg/L d' $H_2O_2$  et 60 minutes de temps de contact dans une eau de surface. De façon similaire, Koivunen et Heinonen-Tanski (2005) ont obtenu moins de 0,2 log d'inactivation pour *E. coli*, *Enterococcus faecalis*, *Salmonella enteritidis* et le virus MS2 dans une eau usée artificielle, même à des doses de 150 mg/L d' $H_2O_2$ . La différence observée entre l'eau du réseau et l'eau de STEU peut provenir de l'interaction de la matière organique présente avec  $H_2O_2$  et ainsi diminuer l'impact de l'oxydant sur les souches bactériennes étudiées. D'autre part, les bactéries peuvent former des agrégats avec cette matière organique ce qui permet de les protéger des stress oxydants chimiques ( $H_2O_2$ ) ou physiques (UV) (Caron *et al.*, 2007).

---

### III.2.2 Conclusion

Dans cette étude, le peroxyde d'hydrogène peut engendrer un abattement important de certaines souches d'*E. coli* dans une matrice peu chargée en matière organique mais à des temps de contact et une concentration en oxydant relativement élevés (plus de 30 minutes pour obtenir 4,5 log d'abattement à 100 mg/L d' $H_2O_2$ ). En revanche, en considérant une matrice plus complexe (eau de STEU, eau saline), l'abattement bactérien est très faible (< 1 log en 120 minutes). Au regard des résultats obtenus, l'effet du peroxyde d'hydrogène sur l'abattement bactérien dans l'eau de STEU sera considéré comme négligeable dans le reste de l'étude. En effet, le temps de contact dans le pilote ne dépasse pas 5 minutes entre l'ajout du peroxyde d'hydrogène et le prélèvement de l'échantillon au sein duquel l' $H_2O_2$  résiduel est neutralisé par ajout de thiosulfate de sodium.

### III.3 Efficacité de désinfection du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les résultats précédents ont mis en avant l'incidence négligeable, vis-à-vis de la désinfection, du peroxyde d'hydrogène utilisé seul à des concentrations <100 mg/L lorsque le temps de contact est de 60 minutes. L'objectif est désormais de comparer l'effet des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le pilote mis en place à l'échelle du laboratoire.

La comparaison des traitements UV et UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s'appuie sur le suivi de l'impact de l'irradiation à deux doses UV (10 et 40 mJ/cm<sup>2</sup>) et trois concentrations en oxydant (0, 50 et 100 mg/L) sur la population microbienne endogène d'une eau usée traitée prélevée à la STEU de la Feyssine (ET A). La dose UV maximale sélectionnée est celle imposée par la réglementation française, soit 40 mJ/cm<sup>2</sup> (ANSES, 2010). Une dose UV plus faible égale à environ 10 mJ/cm<sup>2</sup> a été choisie par rapport à la sensibilité connue d'*E. coli* aux UV : généralement, près de 6 log d'inactivation sont obtenus avec une dose UV située entre 1 et 15 mJ/cm<sup>2</sup> (Hijnen *et al.*, 2006).

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de ces deux traitements en conditions réelles (eau usée traitée, débit réaliste et bactéries endogènes).

#### III.3.1 Effet de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les traitements

##### III.3.1.1 Résultats sur les modèles bactériens : culture sur milieux

Les concentrations des modèles bactériens endogènes dans l'eau usée traitée A (ET A) ont été déterminées, elles sont présentées dans le *Tableau III.2*. La charge bactérienne mesurée en sortie de STEU de la Feyssine est similaire à celle d'autres eaux usées traitées qui est de l'ordre de 10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup> UFC/L pour *E. coli* (Kruithof *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2013).

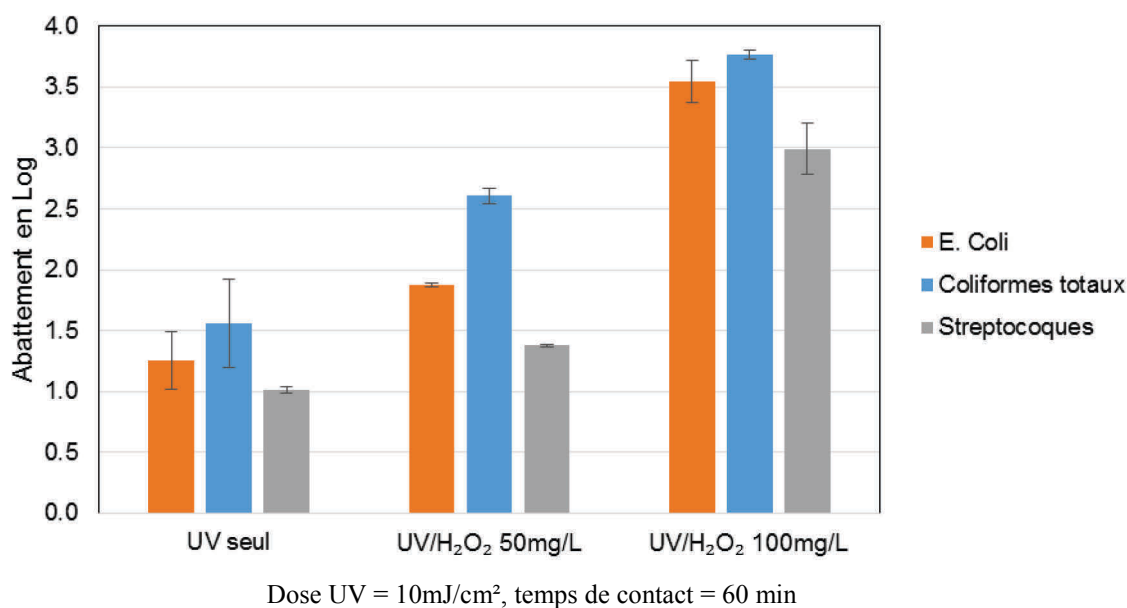
**Tableau III.2: paramètres de qualité de ET A utilisée pour l'étude de l'efficacité des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le pilote.**

Eau utilisée	DCO	UVT	pH	[ <i>E. coli</i> ] UFC/L	[Coliformes totaux] UFC/L	[Streptocoques] UFC/L
ET A	21,7	70	8,1	1.10 <sup>5</sup> ± 5.10 <sup>4</sup>	4.2.10 <sup>5</sup> ± 1.4.10 <sup>5</sup>	1.40.10 <sup>4</sup> ± 1.4.10 <sup>3</sup>

DCO : Demande Chimique en Oxygène ; UVT : Transmittance de l'eau à 254 nm ; UFC : Unité Formant Colonie

Ensuite, des échantillons d'eau usée traitée ont subi différents traitements : photolyse (« UV seul »), traitement UV en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à des concentrations de 50 ou 100 mg.L<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus pour une dose UV de 10 mJ/cm<sup>2</sup> sont présentés *Figure III.2*. L'abattement des 3 modèles bactériens atteint 1,25 log pour *E. coli*, 1,5 log pour les coliformes totaux et 1 log pour les streptocoques lors du traitement par UV seul. Dès que le peroxyde d'hydrogène est ajouté, l'efficacité du traitement augmente pour tous les modèles bactériens : l'ajout de 50 mg/L de

peroxyde d'hydrogène permet d'atteindre des abattements de 1,9 log pour *E. coli*, 2,6 log pour les coliformes totaux et 1,4 log pour les streptocoques soit des gains de 52 %, 67 % et 36 %, respectivement. A une concentration de 100 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, plus de 3 log d'abattement sont obtenus pour tous les modèles bactériens soit une efficacité plus que doublée par rapport à une exposition à l'UV seul. Plus la concentration en peroxyde d'hydrogène est importante, plus le gain d'abattement obtenu est important pour les 3 modèles bactériens étudiés par rapport au traitement UV seul. En doublant la dose d'oxydant, le gain d'abattement atteint 90 %, 44 % et 117 % pour *E. coli*, les coliformes totaux et les streptocoques, respectivement. L'ensemble des abattements obtenus sur les modèles bactériens en fonctions des traitements sont résumés dans le *Tableau III.3*.



**Figure III.2: comparaison de l'effet des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'abattement des modèles bactériens dans ET A à différentes concentrations d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

### III.3.1.1.1 Discussion sur les résultats de la photolyse

La sensibilité aux UV des 3 modèles bactériens étudiés dans l'eau de STEU est en concordance avec celle obtenue par d'autres auteurs. Hassen *et al.* (2000) se sont intéressés à la capacité de désinfection UV de l'eau de STEU sur différents modèles bactériens dont les coliformes fécaux et les streptocoques. Pour cela, ils utilisent un réacteur UV pilote en flux continu, similaire à celui utilisé dans cette étude. A une dose UV de 54 mJ/cm<sup>2</sup>, ils obtiennent des abattements de 2,25 et 1,5 log pour les coliformes fécaux et les streptocoques fécaux, respectivement. Considérant les qualités d'eau, les concentrations initiales en micro-organismes et les doses UV différentes, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les résultats exposés ici. Dans une étude similaire, Guo *et al.* (2009) ont exposé à différentes doses UV basse pression une eau de STEU dans laquelle ils ont ajouté une souche cultivée d'*E. coli* à une concentration de 10<sup>5</sup> UFC/mL. Le rayonnement est émis par un appareil UV à faisceau collimaté. A une dose de 10 mJ/cm<sup>2</sup>, ils obtiennent un abattement de 3 log pour *E. coli* et près de 5 log d'abattement à 15 mJ/cm<sup>2</sup>. A dose équivalente (10 mJ/cm<sup>2</sup>), le traitement est 2,4 fois plus performant que dans le pilote de la présente étude. Or, lorsqu'ils s'intéressent aux coliformes totaux présents initialement



dans l'eau de STEU étudiée, ils n'obtiennent au maximum que 2 logs d'abattement à 10 mJ/cm<sup>2</sup>, valeur proche de celle obtenue sur le pilote de cette étude (1,5 log). Les résultats de Guo *et al.* (2009) obtenus pour *E. coli* ainsi que les valeurs avancées par Hijnen *et al.* (2006) sur la sensibilité de cet organisme en culture pure (6 log d'abattement pour une dose comprise entre 1 et 15 mJ/cm<sup>2</sup>) semblent largement surestimés par rapport à ce qui est communément observé dans l'eau de STEU en conditions réelles. Pour expliquer la différence d'abattement entre les micro-organismes endogènes de l'eau et ceux provenant de cultures pures, il convient de garder en mémoire que les streptocoques fécaux ou les coliformes totaux endogènes à l'eau de STEU contiennent différents types de bactéries. Certaines d'entre elles peuvent être plus résistantes aux UV que les organismes issus de culture pure. En effet, la désinfection UV repose sur la sensibilité des micro-organismes aux radiations UV. Cette sensibilité est unique pour chaque type de bactérie et dépend de leurs capacités à absorber les longueurs d'onde germicides (200-280 nm) (Silva *et al.*, 2013). Elle dépend aussi de l'état physiologique des bactéries (phase de croissance ou préculture), de la souche bactérienne ou des mécanismes de réparation cellulaire propres à chaque souche. L'ensemble de ces paramètres fait qu'une population bactérienne diversifiée est plus résistante au rayonnement UV que des modèles issus de cultures pures. Enfin, la qualité de l'eau influence l'efficacité du traitement UV. Une faible transmittance ou une turbidité élevée de l'eau, mais aussi la présence de matière organique, agissent comme un filtre UV et protègent les bactéries du stress oxydant engendré par le rayonnement UV.

### III.3.1.1.2 Discussion sur l'effet du peroxyde d'hydrogène

Les effets constatés de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'efficacité de traitement rejoignent ceux observés sur différents microorganismes lors de travaux antérieurs. Bounty *et al.* (2012) ont montré par exemple que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était plus efficace que le traitement UV seul sur les adénovirus. En effet, l'ajout de 10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a permis de réduire la dose UV de 200 à 120 mJ/cm<sup>2</sup> pour atteindre un abattement de 4 log dans une solution saline (irradiation par appareil UV à faisceau collimaté). Par rapport à l'UV seul, Sun *et al.* (2016) ont observé 1 log d'abattement additionnel pour *E. coli* en présence de 0,3 mM d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~ 10 mg/L) sous rayonnement UV BP, et un abattement 15 fois plus important pour le phage MS2. Toutefois, d'autres études rapportées dans la littérature aboutissent à des conclusions contradictoires. Koivunen et Heinonen-Tanski (2005) n'observent aucune synergie entre UV (BP) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les entérocoques fécaux. Travaillant sur une matrice composée d'eau distillée et de peptone simulant une eau usée, ils obtiennent, pour une dose UV de 10 mJ/cm<sup>2</sup>, 1,2 log d'abattement en UV seul et 1,12 log d'abattement en présence de 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pablos *et al.* (2013) observent une faible amélioration de l'abattement d'*E. coli* K-12 après traitement UV + 10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, concluant à une faible production de radicaux hydroxyles. Les résultats obtenus dans la présente étude à 10 mJ/cm<sup>2</sup> ne permettent pas de conclure sur le mécanisme principal d'inactivation mais ce dernier sera discuté dans III.3.2, qui compare 2 doses d'UV différentes.

ET Ant donné la diversité des modèles de micro-organismes cibles utilisés ainsi que les différentes conditions expérimentales appliquées (matrices, dose UV, concentration en oxydant...), il est difficile de comparer les résultats de ces travaux. Le *Tableau III* regroupe les résultats de la présente étude et ceux des principales études évoquées. La limite principale de nombreuses études réside dans l'utilisation de micro-organismes issus de cultures pures et soumis à des traitements dans des matrices à forte transmittance (solutions salines). Comme souligné dans

le cas du traitement UV, les conditions expérimentales appliquées ne rendent pas compte des différences de sensibilité des micro-organismes endogènes ni de l'effet de la matière organique présente dans les eaux de STEU. Dès lors, l'abattement issu du traitement UV est déjà très conséquent dans ces études, masquant l'effet de l'apport du peroxyde d'hydrogène qui paraît alors minime. Teksoy *et al.* (2011) ont étudié l'impact du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur différents indicateurs de désinfection (dont *E. coli* et *B. subtilis*) dans l'eau de surface et en présence de différentes concentrations en matières humiques (3 concentrations différentes d'acide fulvique). Ils simulent ainsi la présence de matière organique susceptible d'arrêter les rayons UV et donc de diminuer l'efficacité du traitement. Ils concluent que la présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet de compenser l'absorption des UV par la matière organique pour *E. coli* mais pas pour *B. subtilis*. Il est donc important de prendre en compte l'effet de la matrice sur le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la variation de sensibilité des micro-organismes.

Dans la présente étude, le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est évalué dans des conditions proches de la réalité (réacteur en flux continu, temps de contact réel, eau de STEU chargée en matière organique) et sur des micro-organismes endogènes. Or, peu d'études ont évalué l'effet du traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans de telles conditions. C'est le cas des travaux de Souza *et al.* (2013) qui appliquent un traitement UV + 5 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pendant 5 minutes (réacteur avec 3 lampes BP de 8 W). Dans ces conditions, ils ont obtenu 100% d'abattement des bactéries endogènes suivies (*E. coli*, spores de bactéries sulfite-réductrices) en moins de 5 minutes. Lorsqu'ils appliquent uniquement un traitement UV, ils obtiennent aussi le même niveau de désinfection (100%) et concluent alors qu'il n'y a pas d'effet synergique de l'UV et du peroxyde d'hydrogène. Cependant, la dose UV correspondant à 5 min d'exposition est de l'ordre de 2412 mJ/cm<sup>2</sup>. Cette dose est 60 à 240 fois supérieure à celles appliquées dans la présente étude, et peu réaliste, notamment pour la consommation électrique qu'elle engendrerait à grande échelle. La désinfection UV est donc déjà très importante, masquant probablement l'effet des radicaux hydroxyles dans le cas du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Lors du traitement UV seul, il est aussi probable qu'une telle dose UV appliquée à une matrice complexe engendre un phénomène de photolyse indirecte. Des radicaux hydroxyles peuvent être formés à partir de précurseurs comme le chlore ou les nitrates et participer à la désinfection alors qu'aucun oxydant n'a été ajouté (Yuan *et al.*, 2009).

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude (résumé dans le tableau III.3) montrent que l'emploi simultané de l'UV et du peroxyde d'hydrogène renforce leurs pouvoirs désinfectants individuels. Cette synergie dépend de la concentration initiale en oxydant. Ces observations sont valables lorsqu'une faible dose UV est appliquée sur des micro-organismes indicateurs de contaminations fécales, largement utilisés et facilement cultivables (*E. coli*, streptocoques, coliformes totaux...). Reste à déterminer si les autres micro-organismes présents dans les échantillons sont aussi inactivés par les différents traitements. Pour cela, une méthode basée sur le dosage de l'ATP a été utilisée pour évaluer le niveau de désinfection sur la biomasse bactérienne totale, et notamment déterminer s'il y a uniquement inactivation ou lyse des bactéries

**Tableau III.3: bilan des abattements des modèles bactériens obtenus dans la présente étude à différentes doses d’UV ou concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et comparaison avec ceux issus de la bibliographie.**

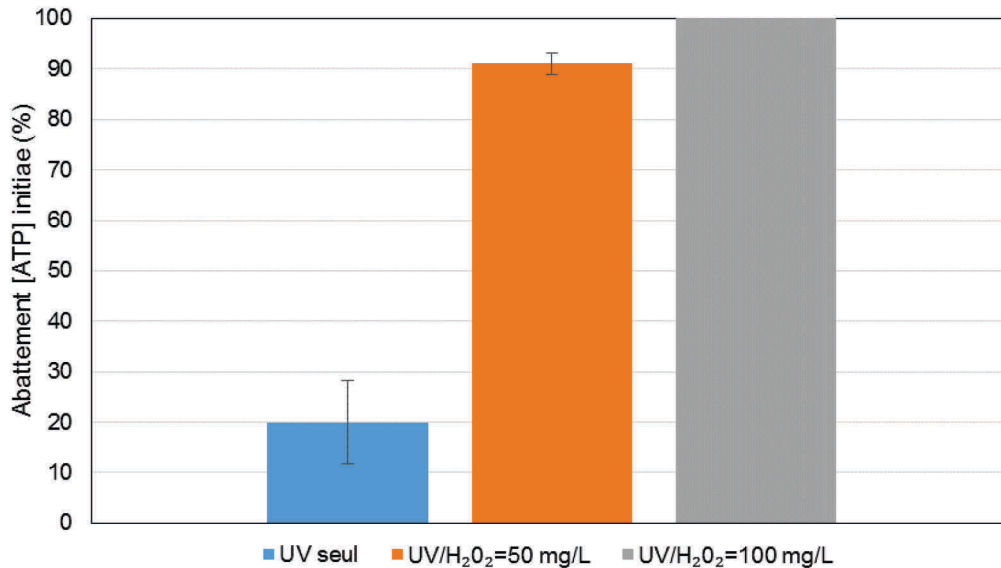
Organismes	Origines	Réacteur	Matrices	Dose UV mJ/cm <sup>2</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg/L	Abattement (log)	Référence
<i>E. coli</i>	Endogènes	BP 55W	ET	10	0	1,25	Cette étude
				40	0	3,13	
				10	50	1,9	
				10	100	3,55	
Coliformes totaux	Endogènes	BP 55W	ET	10	0	1,59	Cette étude
				40	0	3,10	
				10	50	2,6	
				10	100	3,9	
Streptocoques	Endogènes	BP 55W	ET	10	0	1,01	Cette étude
				40	0	4	
				10	50	1,37	
				10	100	2,99	
Coliformes fécaux	Cultivés	BP 65 W	ET	54	0	2,25	Hassen <i>et al.</i> (2000)
<i>E. coli</i>	Cultivés	FC 125 W	ET	10	0	3	Guo <i>et al.</i> (2009)
Coliformes totaux	Endogènes	FC 125 W	ET		0	2	
<i>E. coli</i> ATCC 15197	Cultivés	FC 30 W	ET	10	0	0,55	Koivunen et Heinonen- Tanski (2005)
<i>E. coli</i> K-12	Cultivés	BP 6 W	ED	11,7	0	3	Pablos <i>et al.</i> (2013)
				7	10	3	
				14	10	4	
<i>E. coli</i> WG5	Cultivés	BP 8 W	ET	2412	0	>5	(Souza <i>et al.</i> , 2013)
<i>E. coli</i> WG5	Cultivés	BP 8 W	ET	2412	5	>5	(Souza <i>et al.</i> , 2013)

ET : eaux usées traitées, ED : eau déminéralisée FC : faisceau collimaté à 254 nm, BP : lampe basse pression

### III.3.1.2 Résultats sur la biomasse bactérienne : ATPmétrie

Le suivi de la biomasse bactérienne est essentiel pour déterminer l’effet des traitements UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les différentes populations bactériennes présentes dans les eaux usées traitées. Ces populations sont complexes et une large majorité (au moins 85%) n’est pas cultivable sur milieu (Wagner *et al.*, 1994). La méthode d’analyse par ATPmétrie a donc été appliquée pour évaluer la proportion de micro-organismes encore vivants après traitements puisqu’ils sont les seuls à produire de l’ATP. Les analyses ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux ayant servi à déterminer l’abattement des 3 modèles bactériens. La *Figure* III.3 présente les taux

d'abattement de l'ATP intracellulaire après traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de ET A, à une dose UV unique de 10 mJ/cm<sup>2</sup> et des concentrations en peroxyde d'hydrogène de 50 et 100 mg/L. Le traitement UV seul n'abat qu'environ 20% de l'ATP initiale alors qu'en ajoutant 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'abattement atteint 91 %. L'ATP n'est pratiquement plus détectée à une concentration de 100 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indiquant que la désinfection est quasi-totale. En doublant la concentration en peroxyde d'hydrogène, le gain d'abattement de l'ATP n'est alors que de 10%.



Dose UV = 10 mJ/cm<sup>2</sup>

**Figure III.3: mesure des taux d'abattement de l'ATP (représentative de la population microbienne endogène) après traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de ET A**

Ces résultats montrent que le traitement UV seul (10 mJ/cm<sup>2</sup>) n'entraîne qu'une faible mort cellulaire des micro-organismes présents dans les échantillons testés. Il ne s'agit pas uniquement de bactéries mais de tous les organismes vivants produisant de l'ATP tels que les protozoaires ou les micro-algues. Le traitement UV à une dose relativement faible ne semble conduire qu'à une inactivation des micro-organismes. C'est le cas dans l'étude de Süß *et al.* (2009) où les auteurs ont utilisé des outils de biologie moléculaire (Polymerase Chain Reaction (PCR) et Denaturation Gradient Gel Electroforesis (DGGE)) pour évaluer les dommages causés par une exposition UV (40 à 60 mJ/cm<sup>2</sup>) sur une population complexe de micro-organismes présents dans de l'eau de STEU. Une forte inactivation bactérienne est mesurée après exposition UV mais une régénération très importante est constatée au bout de quelques heures. Certaines bactéries sont donc capables de réparer les dommages causés par les UV. D'autres populations bactériennes sont résistantes au traitement, même à des doses UV supérieures à celles préconisées par les différents organismes de certification internationaux (40 mJ/cm<sup>2</sup>). Or, les résultats de la présente étude montrent que l'ajout de peroxyde d'hydrogène permet de vaincre cette résistance même à faible dose UV.

Le faible effet du traitement UV constaté dans la présente étude et dans l'étude de Süß *et al.* (2009) s'explique notamment par la diversité et la complexité des populations bactériennes présentes dans l'eau de STEU. Certaines sont résistantes aux UV, d'autres sont capables de mettre en place des mécanismes de réparation qui conduisent à une réactivation de la réplication de la cellule par des mécanismes de photoréactivation (Guo *et al.*, 2009; Lindenauer and Darby, 1994)

ou de « dark repair » (Jungfer *et al.*, 2007). Or, au regard de la *Figure III.3*, la combinaison de l'UV et du peroxyde d'hydrogène (50 mg/L) conduit à une mort cellulaire très importante. Cette capacité de désinfection du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vient de la production de radicaux hydroxyles qui vont détruire la membrane cellulaire des bactéries de façon irréversible (Ng *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2014). L'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène conduit à une augmentation de la production de radicaux hydroxyles. Ainsi, la désinfection est nettement améliorée.

Ces observations montrent également les limites des méthodes de culture bactérienne sur milieux qui tendent à surestimer les capacités de désinfection. D'une part, seulement 1 à 15 % des bactéries peuvent être suivies par ces méthodes. D'autre part, elles ne prennent en compte que la perte de la faculté de croître sur un milieu nutritif. Or, les bactéries peuvent rester potentiellement pathogènes même inactives (Oliver, 2005). Dans le cas d'un traitement UV, les cellules inactivées ont potentiellement la capacité de se réactiver par divers mécanismes de réparation cellulaire mêmes à des doses UV réglementaires (40 mJ/cm<sup>2</sup>). Lors de la combinaison de l'UV et de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la cellule subit des dommages irréversibles au contact des radicaux hydroxyles, entraînant la mort cellulaire. Cette distinction d'état des cellules, à savoir inactives ou mortes, ne peut se faire qu'avec des méthodes complémentaires ou de substitution, non basées sur la culture sur milieux. Elle permet d'évaluer la mort cellulaire des micro-organismes de façon plus réaliste et d'évaluer l'impact des traitements sur les bactéries viables mais non cultivables. L'ATPmétrie, la cytométrie de flux et les méthodes de biologie moléculaire sont adaptées pour le suivi de désinfection des eaux de STEU mais nécessitent des équipements coûteux. Néanmoins, l'évolution des techniques analytiques laisse présager l'utilisation en routine de l'ATPmétrie et de la cytométrie de flux (Van Nevel *et al.*, 2013; Vital *et al.*, 2012).

La désinfection est une procédure qui permet de réduire le niveau de contamination microbienne. Cependant, il y a différents niveaux d'efficacité qui s'étendent de la stérilisation totale (éradication totale des micro-organismes) à une réduction minimale du nombre de contaminants microbiens. Dès lors, on peut considérer que les traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont des méthodes de désinfection mais que la combinaison UV et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est beaucoup plus efficace car elle conduit à une mort cellulaire et se rapproche donc de la stérilisation.

### III.3.1.3 Conclusion

Une dose UV de 10 mJ/cm<sup>2</sup> peut inactiver les modèles bactériens utilisés mais n'entraîne pas la mort cellulaire de la majorité de la biomasse bactérienne. Une réparation cellulaire et donc une réactivation bactérienne peuvent alors se produire. L'ajout de peroxyde d'hydrogène augmente significativement le taux de mort cellulaire jusqu'à atteindre une désinfection quasi-totale à forte concentration. Cette désinfection est dépendante de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Néanmoins, le gain d'abattement obtenu entre 50 et 100 mg/L est modeste. Il est possible d'optimiser la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction des objectifs de traitement. Il faut alors prendre en compte le coût du peroxyde d'hydrogène et de la consommation énergétique pour trouver le meilleur compromis. Certaines études montrent que la désinfection totale (mesurée par ATPmétrie) peut aussi être atteinte avec l'UV seul, notamment dans l'eau de mer (Penru *et al.*, 2012). Pour vérifier l'effet de la dose UV sur les traitements, des expérimentations à 40 mJ/cm<sup>2</sup> ont été mises en œuvre. Les résultats acquis par culture sur milieux et par ATPmétrie ont été comparés à ceux obtenus à 10 mJ/cm<sup>2</sup>.

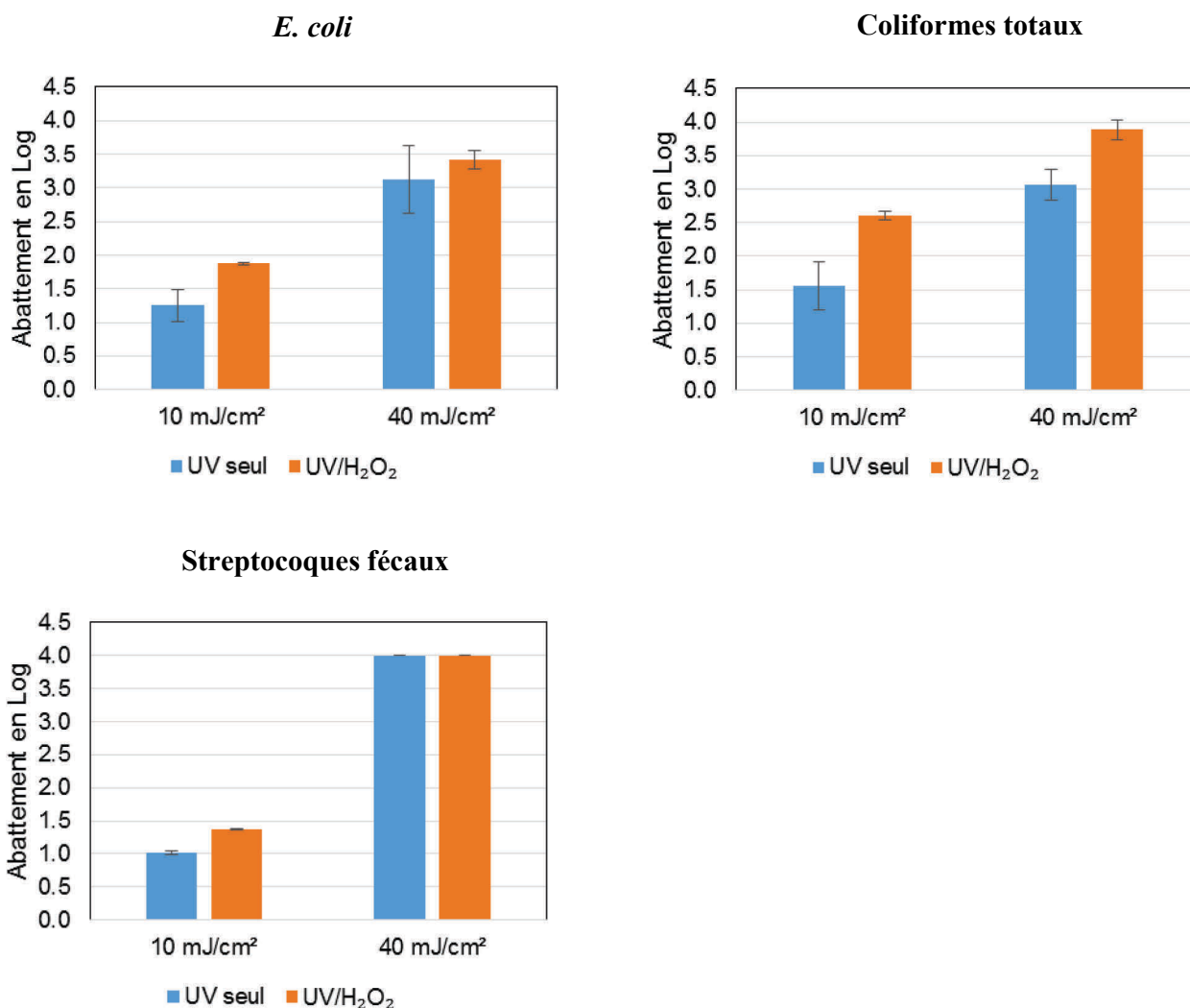
---

### III.3.2 Effet de la dose UV sur les traitements:

La dose UV imposée par la réglementation pour assainir les eaux s'élève à 40 mJ/cm<sup>2</sup> (ANSES, 2010) mais un grand nombre de micro-organismes ont une sensibilité inférieure à 10 mJ/cm<sup>2</sup> (Hijnen *et al.*, 2006). Il apparaît donc nécessaire d'approfondir l'influence de la dose UV sur la désinfection. Deux doses UV (10 et 40 mJ/cm<sup>2</sup>) ont été étudiées. Le choix de travailler à une concentration de 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est justifié par les forts taux d'abattement obtenus à cette concentration dans l'étude précédente (1,5 à 2,5 log selon les modèles et 90 % d'abattement en ATP). De plus, dans une perspective d'utilisation à échelle réelle, le coût de l'oxydant doit être minimisé. Les traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été appliqués sur l'eau de STEU (ET A) dans le pilote. Les échantillons sont analysés d'une part sur milieux chromogènes pour suivre les modèles bactériens *E. coli*, coliformes et streptocoques et par ATPmétrie pour évaluer l'effet des traitements sur la biomasse bactérienne totale.

#### III.3.2.1 Résultats sur les modèles bactériens : culture sur milieu

La *Figure* III.4 présente les abattements obtenus pour les 3 modèles bactériens à deux doses UV : 10 et 40 mJ/cm<sup>2</sup> avec 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou sans peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus pour le traitement par UV seul montrent que l'augmentation de la dose UV conduit à un meilleur abattement de l'ensemble des micro-organismes étudiés. L'efficacité de désinfection vis-à-vis des trois modèles est plus importante à 40 mJ/cm<sup>2</sup> qu'à 10 mJ/cm<sup>2</sup> (environ 2,5 fois pour *E. coli*, 2 fois pour les coliformes totaux et plus de 4 fois pour les streptocoques). Il est à noter que, concernant les streptocoques, aucune bactérie n'a été détectée après le traitement à 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Au regard de la concentration initiale de ce modèle dans l'eau de STEU (1.10<sup>4</sup> UFC/L), il est considéré que l'abattement observé est au moins égal à 4 log. Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 40 mJ/cm<sup>2</sup> est respectivement 1,8, 1,5 et 3 fois plus efficace qu'à 10 mJ/cm<sup>2</sup> pour *E. coli*, les coliformes totaux et les streptocoques.



La dose d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de 50 mg/L dans le cas du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Figure III.4: abattements des modèles bactériens endogènes dans ET A à 10 et 40 mJ/cm².**

Dans la littérature, il est aussi constaté que l'abattement des micro-organismes dépend de la dose UV. Pour les adenovirus, 1 log de gain supplémentaire est obtenu entre 10 et 90 mJ/cm² dans un tampon sulfate par Bounty *et al.* (2012). Koivunen *et al.* (2005) observent une meilleure efficacité du traitement UV sur l'ensemble des modèles qu'ils ont étudiés (*E. coli*, *E. faecalis* ou *S. enteritidis*). Pour *E. coli*, l'abattement obtenu à 14 mJ/cm² est 2,6 fois plus efficace qu'à 10 mJ/cm² dans une eau usée artificielle (peptone). Ces observations peuvent s'expliquer par le fait qu'une dose élevée d'UV permet d'atteindre un plus grand nombre de bactéries qui étaient jusqu'alors protégées par d'autres cellules. D'autre part, à partir d'une certaine dose, d'autres populations bactériennes plus résistantes sont affectées. Leurs mécanismes de réparation sont altérés (enzymes) entraînant une inactivation ou une mort cellulaire. Cependant, il convient de se rapprocher des conditions réelles (eau de STEU, micro-organismes endogènes) pour vérifier ces observations.

Différentes courbes d'inactivation de micro-organismes en fonction de la dose UV ont déjà été établies auparavant dans l'eau de STEU. Gehr *et al.*, (2003) ont notamment suivi l'abattement des coliformes fécaux, de *Clostridium perfringens* et du phage MS2 par traitement UV. Pour les coliformes fécaux, ils observent que l'abattement atteint sa valeur maximale (3 log)

pour une dose de 20 mJ/cm<sup>2</sup>. Au-delà de cette limite, l'augmentation de la dose UV n'entraîne pas de gain d'abattement. Des profils d'inactivation similaires sont obtenus par Kruithof *et al.* (2007) pour les protozoaires *Giardia muris* et *Cryptosporidium parvum* (lampe BP et MP) et *B. subtilis* dans une eau de STEU. Le profil de réponse des micro-organismes au rayonnement UV est bien décrit dans la littérature et n'est généralement pas linéaire (Silva *et al.*, 2013). Ces auteurs expliquent qu'à faible dose UV, les mécanismes de réparation cellulaire des micro-organismes fonctionnent encore et ralentissent l'effet de désinfection. Dans un deuxième temps, l'abattement augmente proportionnellement à la dose UV. Enfin, il y a une phase de saturation où l'augmentation de la dose UV n'engendre plus de gain d'abattement. Ce plateau est probablement dû à la résistance UV de certaines sous-populations de micro-organismes mais aussi à la présence de bactéries agglomérées ou sous formes de particules, induisant une protection au rayonnement UV. Dans le cadre de cette thèse, seules deux doses sont étudiées ce qui ne permet pas d'établir de telle courbe d'abattement.

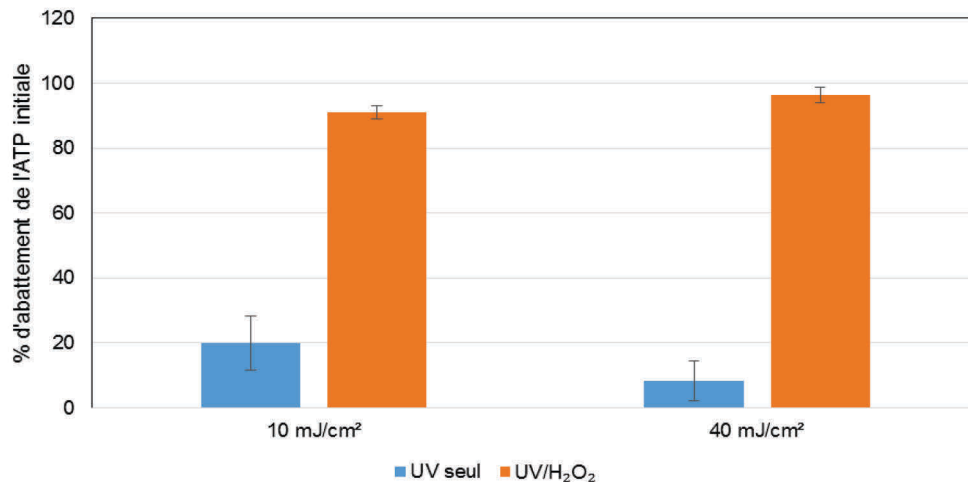
Une synergie entre le peroxyde d'hydrogène et l'UV est bien observée pour 10 mJ/cm<sup>2</sup> mais semble être moins important pour une dose de 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Cette tendance ne peut pas être fermement affirmée au regard de la variabilité des mesures. Pour vérifier que la différence d'efficacité entre les traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s'atténue à plus forte dose, il conviendrait de tester des doses UV supplémentaires dans l'eau de STEU. Cependant, à un certain taux d'abattement, la limite de détection de la méthode de suivi (1 UFC/100 mL) sera atteinte. Cela a déjà été observé dans le cas des streptocoques où la différence entre le traitement UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 40 mJ/cm<sup>2</sup> est masquée par la limite de détection (pas de colonies détectées dans 100 mL d'échantillon). Il convient désormais de vérifier l'effet de la dose UV sur la population bactérienne générale. La méthode de dosage de l'ATP ne renseigne pas sur la cause de la mort cellulaire (UV ou radicaux hydroxyles) mais permet de déterminer l'efficacité globale du traitement. Dès lors, les mêmes échantillons utilisés pour déterminer l'effet de la dose UV sur l'abattement des modèles bactériens ont été analysés par ATPmétrie.

### III.3.2.2 Résultats sur la biomasse bactérienne : ATPmétrie.

Les expérimentations précédentes ont mis en évidence l'effet de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (à dose UV fixe de 10 mJ/cm<sup>2</sup>) sur l'efficacité d'abattement de l'ATP intracellulaire (III.3.1.2 page 90). Il se traduit par des taux de mort cellulaire de la biomasse bactérienne supérieurs à 90% à des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> supérieures ou égales à 50 mg/L. L'étude se poursuit par l'évaluation du rôle de la dose UV, seule ou en présence d'une concentration d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égale à 50 mg/l, sur la biomasse bactérienne totale.

La *Figure* III.5 met en évidence un faible abattement de la concentration en ATP intracellulaire donc un faible taux de mort cellulaire aux deux doses UV testées sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'abattement de la concentration initiale en ATP semble même inférieur à la dose la plus élevée (40 mJ/cm<sup>2</sup>) mais la variabilité constatée sur les 6 réplicats laisse penser que la différence observée n'est pas significative. Ces résultats vont à l'encontre de ceux obtenus précédemment par culture cellulaire, qui traduisaient un gain d'abattement à plus forte dose UV.





**Figure III.5: effet de la dose UV en absence (UV seul) ou en présence (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de peroxyde d'hydrogène (50 mg/L) dans ET A**

L'ATPmétrie montre ici que l'augmentation de la dose UV ne conduit pas à une augmentation de la mort cellulaire. Les résultats obtenus par dénombrement sur milieux de culture résultent donc d'une plus forte inactivation bactérienne mais les micro-organismes restent vivants (pas de lyse de la cellule bactérienne) et donc potentiellement capables de mettre en œuvre un mécanisme de réparation cellulaire. Kong *et al.*, (2015) ont comparé les abattements d'*E. coli* obtenus par méthode de culture sur milieux et ATPmétrie à différentes doses UV (0-80 mJ/cm<sup>2</sup>) dans une solution saline. Comme dans la présente étude, le traitement UV seul n'induit qu'une faible diminution de la concentration en ATP alors qu'il provoque un abattement plus important du nombre de bactéries capables de croître sur milieux de culture. Kong *et al.* ont ensuite déterminé l'état des cellules bactériennes par cytométrie de flux. Cette technique permet de mesurer à haut débit une suspension de bactéries marquées selon leur viabilité. Les cellules vivantes sont vertes, les mortes sont rouges. Ils ont mesuré un fort signal vert caractéristique d'une membrane cellulaire intacte. Ces auteurs ont montré que le traitement UV seul (jusqu'à 80 mJ/cm<sup>2</sup> dans ce cas) n'engendre pas de lyse membranaire mais bloque la réplication cellulaire. L'irradiation UV seule ne conduit à une mort cellulaire massive qu'à très fortes doses UV. Penru *et al.* (2012) parviennent à une désinfection complète de l'eau de mer (mesurée par ATPmétrie) en utilisant une dose de 4000 mJ/cm<sup>2</sup>. Néanmoins, il ne serait pas économiquement pertinent d'appliquer une telle dose en sortie de petites STEU. La dose UV réglementaire est généralement de 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Or, si un grand nombre de bactéries est effectivement inactivé à cette dose, les virus sont plus résistants. Des doses supérieures à 200 mJ/cm<sup>2</sup> sont généralement nécessaires pour obtenir 4 log d'abattement (Boczek *et al.*, 2016; Bounty *et al.*, 2012). C'est également le cas des protozoaires qui nécessitent des doses UV supérieures à 120 mJ/cm<sup>2</sup> pour obtenir un abattement de 4 log dans l'eau de STEU (Kruithof *et al.*, 2007).

Les conclusions de la présente étude, renforcées par les résultats d'autres travaux traduisent le fait que la majorité des bactéries sont uniquement inactivées à une dose UV réglementaire de 40 mJ/cm<sup>2</sup> et que certains virus ou protozoaires ne seront pas affectés. Le rejet dans le milieu aquatique de ces micro-organismes ne constitue pas un problème majeur car le facteur de dilution limite la contamination. Par contre, dans la perspective de réutilisation de l'eau, notamment en irrigation ou pour recharger les nappes phréatiques, la possibilité de

réactivation des bactéries potentiellement pathogènes et la présence de virus ou protozoaires devient préoccupante. Pour répondre à une demande de qualité d'eau compatible avec le recyclage de l'eau, l'association de l'UV avec le peroxyde d'hydrogène est proposée pour renforcer l'efficacité de désinfection en altérant la membrane cellulaire. L'ajout de peroxyde d'hydrogène à 50 mg/L permet d'obtenir une diminution de la concentration initiale en ATP supérieure à 90 % pour les deux doses UV mises en œuvre.

### III.3.3 Perspectives de traitement pour le recyclage de l'eau

La mise en place d'un traitement complémentaire pour la désinfection s'inscrit dans une perspective de réutiliser les eaux usées traitées pour divers usages tels que l'irrigation, le lavage de voiries ou la recharge de nappes phréatiques. Les possibilités de valorisation des eaux traitées dépendent de la qualité microbienne requise pour l'usage visé. En France, l'Arrêté du 25 juin 2014 classe les eaux traitées en quatre catégories après traitement (I.1.4.2 page 24). Parmi les directives concernant les bactéries, seul le suivi hebdomadaire d'*E. coli* par les méthodes conventionnelles de culture sur milieux est imposé. Pour évaluer la pertinence des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'objectif fixé pour cette étude est d'atteindre la qualité de catégorie A. Cette qualité d'eau permet notamment l'irrigation des cultures maraîchères et des espaces verts mais aussi des golfs, gros consommateurs d'eau (ANNEXE 4). Le *Tableau III.4* permet de comparer les concentrations résiduelles d'*E. coli*, après les différents traitements appliqués dans cette étude à la valeur réglementaire de l'arrêté pour la catégorie A. L'eau usée traitée A utilisée lors des expérimentations atteint déjà les normes fixées pour les MES (< 15 mg/L) et la DCO (<60 mg/L).

**Tableau III.4: concentrations en *E. coli* obtenues après traitements UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ET A et comparées à la valeur réglementaire minimale à atteindre pour un classement en catégorie d'eaux usées traitées A.**

	Réglementation catégorie A	Traitements UV		Traitements UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Dose UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	-	10	40	10	10	40
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)	-	0	0	50	100	50
DCO (mg/L)	60	21				
MES (mg/L)	15	4,7				
[ <i>E. coli</i> ] (UFC/L)	2500	5630 ± 360	98 ± 77	1190 ± 42	26 ± 11	35 ± 11

Seul le traitement UV à une dose de 10 mJ/cm<sup>2</sup> ne permet pas d'atteindre les objectifs fixés par la réglementation concernant la catégorie A. Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atteint les objectifs pour toutes les conditions étudiées. La réglementation s'appuie sur les techniques conventionnelles de culture sur membrane (ISO 9308-1:2014). Or, les expérimentations réalisées

précédemment montrent que les abattements issus du traitement UV traduisent une inactivation bactérienne mais pas une mort cellulaire. Une réactivation est donc possible. De plus, la sensibilité aux UV varie selon les micro-organismes. Le suivi d'un seul modèle bactérien ne permet pas de connaître véritablement la qualité microbiologique de l'eau traitée. Au contraire, la synergie entre l'UV et le peroxyde d'hydrogène peut permettre d'obtenir des qualités d'eau supérieures à celles requises par la réglementation en assurant la destruction cellulaire et en touchant un plus grand nombre de micro-organismes. Les meilleurs niveaux de désinfection sont obtenus pour les combinaisons UV ( $10 \text{ mJ/cm}^2$ ) +  $100 \text{ mg/L d'H}_2\text{O}_2$  et UV ( $40 \text{ mJ/cm}^2$  +  $50 \text{ mg/L d'H}_2\text{O}_2$ ). Néanmoins, au regard du coût de l'oxydant, la seconde combinaison serait la plus économiquement adaptée à une mise en place à plus grande échelle.

L'utilisation de l'ATPmétrie dans le suivi de la qualité biologique de l'eau recyclée est une solution pour évaluer plus sûrement la qualité microbiologique d'une eau destinée à la réutilisation.

---

### III.3.4 Conclusion

L'étude de l'effet de deux doses UV sur la désinfection d'une eau de STEU (ET A de la Feysine) avec ou sans peroxyde d'hydrogène en conditions réelles (réacteur UV commercial, débit  $40 \text{ L/min}$  et eaux usées traitées) conduit à quatre conclusions principales.

- En absence de peroxyde d'hydrogène, l'augmentation de la dose UV favorise l'inactivation bactérienne mais n'accroît pas la mortalité bactérienne.
- L'ajout de peroxyde d'hydrogène engendre une forte désinfection ( $>90\%$ ) des échantillons aux deux doses UV étudiées.
- L'ATPmétrie est plus adaptée que la culture sur milieux pour étudier l'efficacité d'une désinfection puisqu'elle donne accès au taux de mortalité bactérienne, tandis que la culture sur milieux ne discerne pas les cellules mortes des cellules inactivées temporairement et qui peuvent présenter un risque sanitaire après réparation.
- Le traitement UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  permet d'obtenir une eau traitée de haute qualité (catégorie A).

## III.4 Microscopie après marquage ‘Live Dead Backlight’

---

Une autre méthode permettant de distinguer les bactéries mortes des bactéries vivantes et de les dénombrer a été utilisée. Il s’agit du test de viabilité bactérienne « LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability » développé par Thermofisher. L’avantage de ce test par rapport à l’ATPmétrie est qu’il permet de vérifier si la lyse de la paroi cellulaire par les radicaux tels que les OH• est le mécanisme principal d’action du traitement. L’objectif principal de cette méthode est de vérifier l’état de la membrane cellulaire des microorganismes après les traitements UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

---

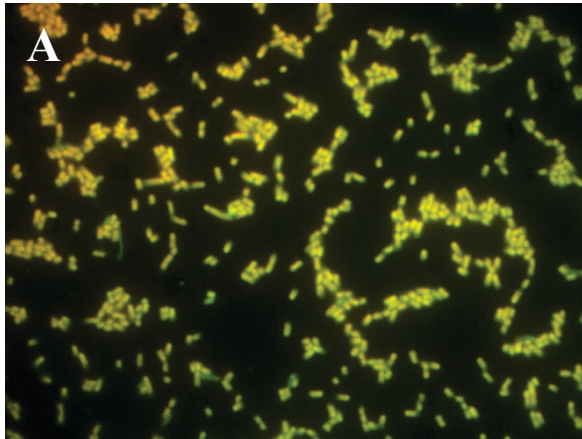
### III.4.1 Méthodologie

Le test « LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability » est basé sur un marquage différencié des cellules selon que leur paroi membranaire est intacte (cellules supposées vivantes) ou endommagée (cellules supposées mortes) grâce à deux sondes fluorescentes (iodure de propidium (IP) et le SYTO® 9) qui émettent des couleurs différentes (rouge ou verte) lorsqu’elles se fixent sur l’ADN. L’iodure de propidium (rouge) n’est pas capable de franchir la barrière de la membrane cellulaire, il ne pourra donc qu’interagir avec l’ADN des cellules mortes dont la membrane est altérée. Le dénombrement des bactéries vivantes (actives ou non) qui apparaissent vertes et des bactéries mortes colorées en rouge est effectué sous microscope à épifluorescence, après excitation des fluorochromes. Le protocole expérimental complet est décrit dans II.2.3.2 page 70

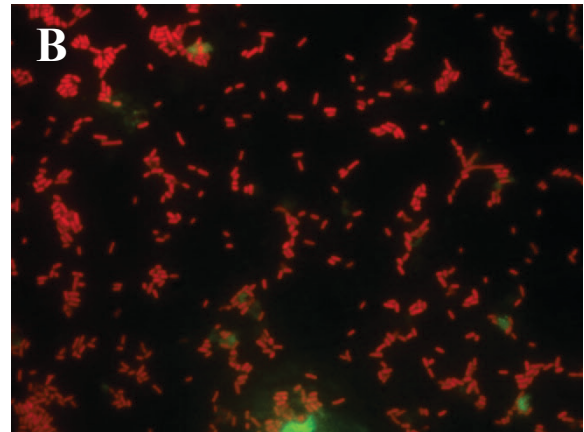
---

### III.4.2 Validation du protocole

La validation du protocole a été réalisée grâce à deux témoins. Le témoin positif, ne contenant a priori que des cellules vivantes, est constitué par une suspension dans l’eau usée traitée A (ET A) de bactéries *E. coli* (cultivées à partir d’une souche sauvage de l’eau de la Feyssine) qui n’a pas subi de traitement. Pour obtenir le témoin négatif, cette même suspension a été portée 10 minutes à 90°C pour détruire toutes les bactéries *E. coli*. Les clichés des observations microscopiques des témoins sont présentés *Figure III.6*. Les colorations exclusivement vertes du témoin positif et rouge du témoin négatif valident le protocole établi pour la réalisation du test « LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability ».



Témoin positif  $\times 100$



Témoin négatif ( $\times 100$ )

**Figure III.6 : *E. coli* sauvage marquée par le test LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability sans traitement (A) et après 10 minutes à 90 °C (B).**

---

### III.4.3 Suivi de l'action des traitements UV et UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par marquage de la biomasse endogène d'une eau traitée

#### III.4.3.1 Méthodologie

Les essais ont tout d'abord été réalisés sur la population microbienne endogène d'un échantillon d'eau traitée issue de la Feyssine (ET A) dont les caractéristiques sont rappelées dans II.1.3.2.2 page 65. Les échantillons ont été prélevés sur le pilote après traitement UV (40 mJ/cm<sup>2</sup>) ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 mJ/cm<sup>2</sup> + 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Les échantillons (45 mL) contenus dans des tubes Falcons sont ensuite centrifugés à 10 000g pendant 5 minutes et suspendus dans 2 mL d'eau de STEU. 3 réplicats sont réalisés pour chaque échantillon. §

#### III.4.3.2 Résultats

Les essais de marquage de la biomasse endogène n'ont pas été concluants du fait d'une concentration en bactéries endogènes insuffisante même après centrifugation. Il en résulte que les micro-organismes marqués étaient trop peu nombreux dans les 5  $\mu$ L déposés sur la lame du microscope pour permettre une observation satisfaisante. Dès lors, l'étude a été poursuivie en utilisant une culture d'*E. coli* sauvage pour augmenter la concentration bactérienne de l'effluent de STEU.

---

### III.4.4 Suivi par marquage de l'action des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur une suspension d'*E. coli*

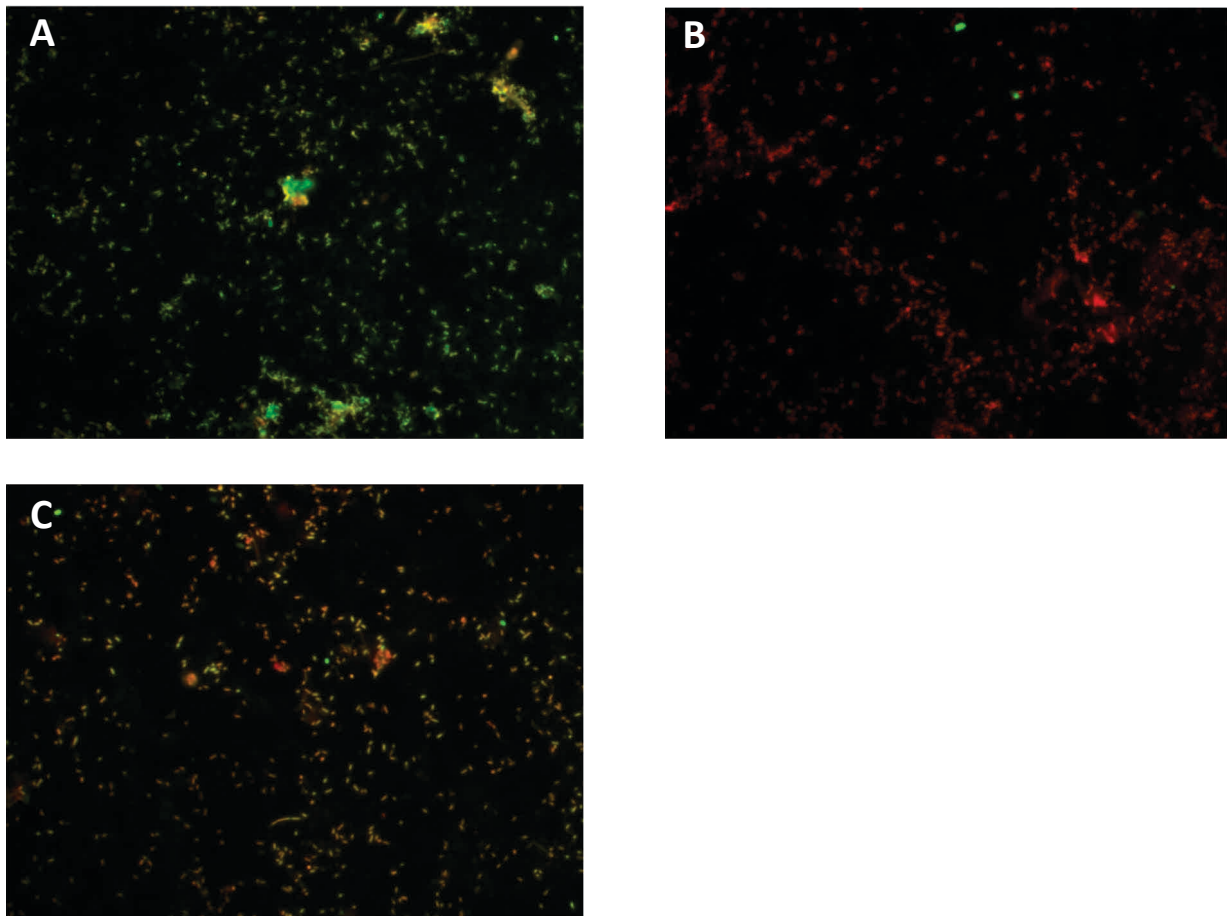
Le recours à une population bactérienne cultivée est beaucoup moins intéressant que l'observation des populations endogènes de l'eau de STEU. En effet, il n'est pas possible de prendre en compte des populations bactériennes susceptibles d'être plus résistantes aux UV ou aux radicaux hydroxyles. De plus, les résultats ne seront valables que pour la population d'*E. coli* étudiée. Cependant, cette expérimentation permet de vérifier l'effet des traitements appliqués dans cette étude sur la membrane bactérienne.

#### III.4.4.1 Méthodologie

Le mode opératoire est inspiré de l'étude de Hoefel *et al.* (2003). Ainsi, trois expérimentations ont été mise en œuvre en triplicats pour évaluer l'efficacité des traitements sur la suspension d'*E. coli* dans l'eau traitée de la Feysine (ET A). Dans le premier essai, l'échantillon ne subit aucun traitement avant marquage. La seconde expérimentation consiste en un traitement UV à 40 mJ/cm<sup>2</sup> dans le pilote de laboratoire. Les conditions expérimentales de la troisième sont identiques mais en présence de peroxyde d'hydrogène à la concentration de 50 mg/L.

#### III.4.4.2 Résultats

La microphotographie de la *Figure* III.7A a été prise après traitement UV à 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Les bactéries présentent majoritairement un marquage vert, indiquant qu'elles restent viables malgré la dose UV appliquée. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par ATPmétrie. En effet, le traitement UV n'entraînait qu'une faible diminution de la concentration en ATP initiale, traduisant une faible mort cellulaire. Les microphotographies obtenues après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 40 mJ/cm<sup>2</sup> et 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont présentées *Figures* III.7B et 7C. Lorsque 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont ajoutés la fluorescence rouge domine mais varie selon la zone de la lame observée. Cette variation résulte peut-être d'une pénétration non homogène des marqueurs. Néanmoins, ce traitement semble induire une mort cellulaire importante, comme cela a été observé précédemment par ATPmétrie.



A : traitement UV 40 mJ/cm<sup>2</sup> ; B et C : traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40 mJ/cm<sup>2</sup> + 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Figure III.7 : marquage des bactéries par Backlight après traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### III.4.4.3 Conclusion sur le marquage par backlight

Dans l'ensemble, les résultats des tests backlight rejoignent ceux obtenus par dosage de l'ATP : le traitement UV permet d'inactiver les bactéries mais n'engendre pas la mort cellulaire, alors que l'association de l'UV au peroxyde d'hydrogène conduit à une mort cellulaire importante. Ces résultats confirment qu'une dose UV réglementaire de 40 mJ/cm<sup>2</sup> inactive les bactéries en bloquant la réplication cellulaire mais ne conduit pas à la mort de la cellule. Au contraire, la présence de radicaux hydroxyles générés par le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> va permettre de déstructurer la membrane bactérienne et engendrer la mort de la cellule. Néanmoins, la limite de cette étude sur le marquage du test backlight réside dans le fait qu'un seul type de bactéries (*E. coli*) a pu être observé. La diversité des populations endogènes n'est donc pas prise en compte. Les nombreux problèmes de marquage ou de densité bactérienne rencontrés montrent la difficulté d'utilisation de ce test en routine dans le domaine du traitement des eaux résiduaires urbaines. D'autre part, les images obtenues par le microscope nécessitent parfois un traitement qui rend le test compliqué à mettre en œuvre comparé au test ATP.

La méthode baclight peut présenter quelques inconvénients tels qu'une difficulté à discerner la couleur des bactéries ce qui subordonne plus ou moins leur dénombrement aux aptitudes de l'expérimentateur. Des chercheurs (Berney *et al.*, 2007) ont notamment signalé que la combinaison des 2 colorants peut générer des colorations ambiguës difficiles à interpréter. La difficulté de mise en place du test Baclight conduit à s'appuyer sur d'autres tests plus simples à exploiter. C'est le cas du test ATP qui donne une information rapide et fiable sur le taux de mort cellulaire. D'autres méthodes d'analyses plus poussées, basées sur le marquage, sont capables de donner des données plus fiables que le test baclight. C'est le cas de la cytométrie de flux (Hammes *et al.*, 2010; Kong *et al.*, 2015). Mais cette méthodologie nécessite des équipements coûteux (cymomètre de flux).



## III.5 Conclusion

---

La raréfaction des ressources en eau conduit à s'intéresser à la réutilisation des eaux usées traitées pour diverses utilisations (irrigations, recharges de nappe phréatique, utilisation en industrie). La qualité microbiologique de l'eau est donc essentielle pour éviter les contaminations. Le traitement UV est une solution de plus en plus employée à cet effet. Néanmoins, les résultats de cette étude montrent que cette technologie a des limites. Les doses réglementaires actuelles (40 mJ/cm<sup>2</sup>) permettent une inactivation des modèles bactériens indicateurs de contamination fécale mais ne conduisent pas à la mort cellulaire de ces derniers. Les mécanismes de réparation cellulaire existant peuvent alors potentiellement conduire à la réactivation des cellules. Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet quant à lui une amélioration de la désinfection et conduit à la mort de la cellule, empêchant toute réactivation. Néanmoins, au regard de la réglementation actuelle sur le recyclage de l'eau, le traitement UV (40 mJ/cm<sup>2</sup>) et l'ensemble des conditions testées pour le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (doses UV de 10 et 40 mJ/cm<sup>2</sup> avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 50 ou 100 mg/L) permettent d'atteindre des qualités d'eau de catégorie A, le niveau de qualité le plus exigeant pour le recyclage des eaux traitées.

Ces observations ont été mises en évidence en utilisant différentes méthodologies de suivi. Tout d'abord, les méthodes conventionnelles de culture sur milieux qui sont la base de la réglementation actuelle. Elles permettent uniquement de montrer une inactivation bactérienne mais ne distinguent pas les bactéries inactivées des bactéries mortes. D'autre part, elles ne permettent pas de prendre en compte les bactéries viables mais non cultivables qui représentent la majeure partie de la biomasse bactérienne. Cela devient problématique dans le cas du recyclage de l'eau. En effet, une eau réglementairement conforme à la catégorie A de par ses concentrations en bactéries indicatrices de contamination fécales, peut malgré tout contenir d'autres bactéries potentiellement pathogènes. Cette étude s'est donc appuyé sur deux autres méthodes de suivi que sont l'ATPmétrie et le marquage cellulaire par Baclight. L'ATPmétrie est une méthode robuste (rapide et reproductible) et relativement simple à mettre en place. Elle a permis de montrer que les doses UV appliquées dans l'étude ne conduisaient qu'à une faible mort cellulaire alors que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pouvait éliminer plus de 90% de la biomasse bactérienne. La méthode de marquage par Baclight aboutit aux mêmes conclusions mais la difficulté d'optimisation de cette méthode et le temps d'observation au microscope la rendent peu attractive pour une utilisation en routine.

En conclusion, le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est adapté à la désinfection de l'eau usée traitée et permet d'obtenir des qualités d'eau qui vont même au-delà de la réglementation actuelle. Il est aussi envisageable de produire une eau dont la qualité pourrait être modifiable à la demande en variant la concentration en oxydant. Les méthodes conventionnelles de suivi microbiologiques sont limitées pour vérifier l'innocuité d'une eau traitée. Il est nécessaire d'envisager la mise en place de méthodes capables de discerner les cellules vivantes des cellules mortes. L'ATPmétrie semble être une alternative prometteuse.

---

# **Chapitre IV Evaluation du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'élimination des micropolluants.**

---

## IV.1 Introduction

---

Les progrès récents en matière de chimie analytique ont conduit à identifier de nombreux micropolluants dans les effluents de STEU. Ces derniers sont issus principalement des activités agricoles, urbaines ou industrielles et sont peu ou pas traités. Le procédé d'oxydation avancée basé sur la combinaison du rayonnement UV et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est présenté comme une solution prometteuse pour le traitement d'un grand nombre de ces micropolluants (Wols *et al.*, 2013). Des études antérieures ont mis en avant la possibilité de traiter les eaux issues des STEU à un coût abordable (Besnault *et al.*, 2014 ; De la Cruz *et al.*, 2013). Néanmoins, la possibilité d'adapter le traitement pour de petites ou moyennes installations < 10000 EH n'a pas fait l'objet d'étude approfondie tant au point de vue technique qu'économique.

Ainsi, cette étude a pour but principal de comparer l'efficacité du traitement UV/ $H_2O_2$  par rapport au traitement UV pour éliminer les hormones estrogéniques E1, E2, et EE2 en raison de leur occurrence ou de leur impact potentiel sur les écosystèmes aquatiques. L'efficacité des traitements est évaluée par un suivi chimique et biologique afin de vérifier qu'ils ne conduisent pas à la formation de sous-produits toxiques ou estrogéniques. Dans un premier temps, l'influence de la qualité de l'eau et celle de la dose en oxydant sont étudiées. Par la suite, les paramètres nécessaires à l'élimination des estrogènes à un coût abordable pour les petites et moyennes STEU sont identifiés pour deux concentrations en  $H_2O_2$  (30 et 50 mg/L). Enfin, le procédé UV/ $H_2O_2$  est comparé au traitement UV/persulfate sur les hormones étudiées et également évalué pour éliminer trois produits pharmaceutiques (diclofénac, naproxène et ibuprofène).

## IV.2 Comparaison des traitements UV et UV/ $H_2O_2$

---

Des expériences préliminaires ont été conduites pour répondre à deux objectifs principaux :

- Evaluer et valider le pilote de laboratoire sur différentes qualités d'eaux. En effet, la qualité de l'eau (transmittance, contenu en matière organique, concentrations en micropolluants...) en sortie de STEU peut varier sensiblement sur un site donné, en fonction de la météo ou de la saison, ainsi que d'une installation à une autre. Deux matrices différentes ont donc été étudiées pour vérifier l'impact de la qualité de l'eau sur l'efficacité du traitement. L'eau du réseau a été choisie comme matrice contenant peu de matière organique et présentant une très bonne transmittance à la longueur d'onde de 253,7 nm ( $T = 97\%$ ). Les résultats sont comparés à ceux obtenus dans une eau usée traitée prélevée à la STEU de la Feysine ( $T = 55-70\%$ ).

Evaluer l'efficacité des traitements UV et UV/ $H_2O_2$  sur un mélange d'hormones (E1, E2 et EE2) en conditions proches de la réalité pour déterminer les doses UV et les concentrations en  $H_2O_2$  optimales. L'objectif de traitement est fixé à 80 % d'abattement des molécules initiales. Il se base sur la nouvelle loi sur l'eau Suisse (OEaux, 814.201) qui impose 80 % d'abattement sur cinq molécules sentinelles. Les concentrations en oxydant testées sont 10, 40 et 90 mg/L.

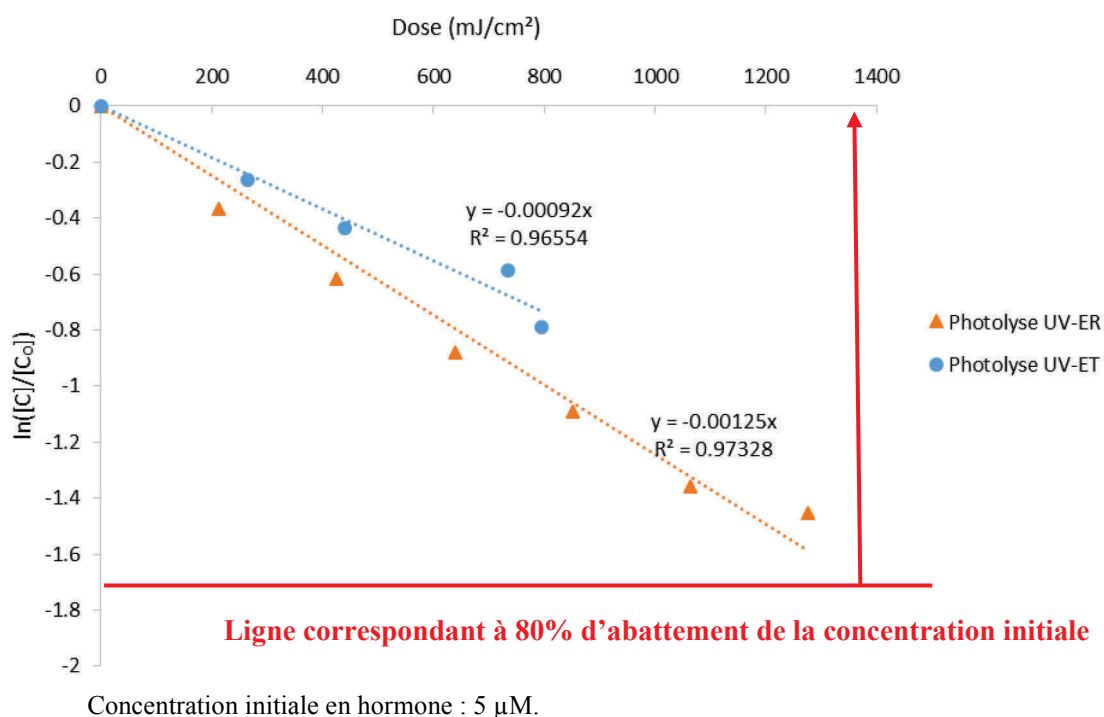
La photolyse UV est tout d'abord évaluée dans les deux matrices étudiées et comparée ensuite au traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les constantes et les taux de dégradation sont déterminés selon la méthodologie expliquée dans II.3.2.

## IV.2.1 Effets des matrices et de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### IV.2.1.1 Traitement d'E1, E2 et EE2 par UV

#### IV.2.1.1.1 Cinétique de dégradation

Les cinétiques de dégradation sont réalisées dans le pilote en laboratoire selon la méthode décrite dans II.3.1. Il a été choisi dès le départ d'utiliser la dose UV calculée à partir du logiciel UVCalc2 (Bolton photosciences) afin de prendre en compte la transmittance de l'eau et le débit de circulation dans le pilote. Le fait d'être en mode 2 (circuit fermé) implique que le volume de solution traitée a aussi une incidence sur la dose appliquée à l'eau. Dans le cadre de cette expérience, le volume traité est fixé à 50 L et le débit à 40 L/min, correspondant à un temps de séjour d' 1,7 secondes par cycle. A titre d'exemple, la *Figure IV.1* montre les cinétiques de dégradation obtenues pour E1 dans l'eau du réseau (ER) et l'eau de STEU (ET B). A partir des équations de droite obtenues, il est possible de déterminer la constante de dégradation  $k$  pour chaque hormone ainsi que la dose UV correspondant à 80 % d'abattement.

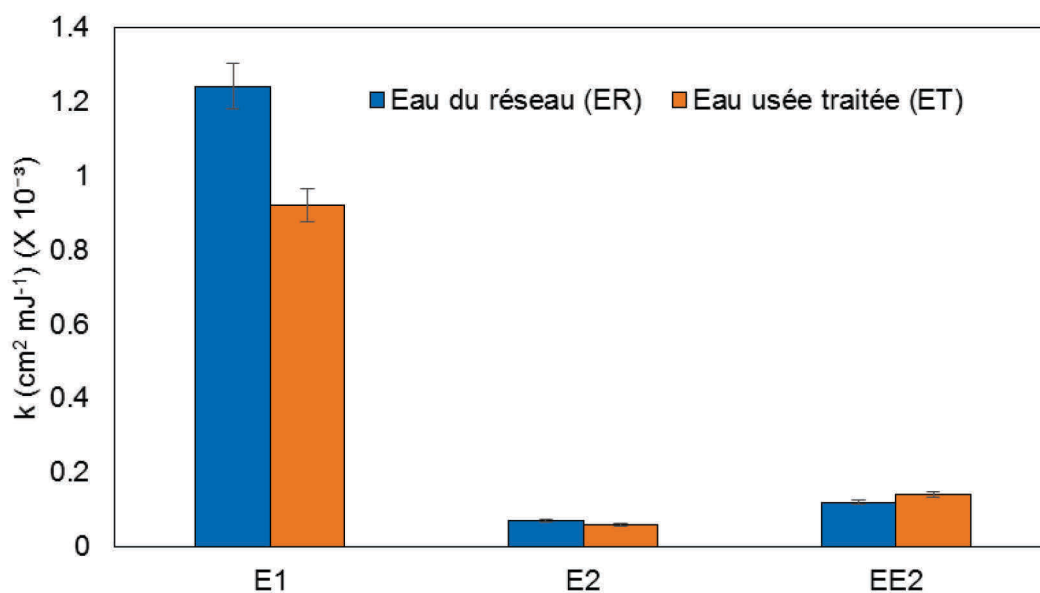


**Figure IV.1 : cinétiques de pseudo ordre 1 obtenues pour l'Estrone (E1) après traitement par photolyse UV dans l'eau du réseau (photolyse UV-ER) et l'eau usée traitée B (photolyse UV-ET).**

Les cinétiques obtenues sont toutes du pseudo premier ordre. L'ensemble des constantes de dégradation est présenté *Figure IV.2*. Le traitement UV dégrade plus rapidement E1 qu'E2 et

EE2 dans les deux matrices étudiées. Les constantes de dégradation d'E2 et EE2 dans l'eau du réseau sont respectivement 18 et 10 fois plus faibles que celle d'E1. Dans l'eau usée traitée, les rapports sont du même ordre de grandeur (15 et 9 fois plus faibles pour E2 et EE2). Les constantes de dégradation des hormones estrogéniques sont du même ordre de grandeur dans l'eau du réseau et l'eau usée traitée. La matrice (matière organique, matière en suspension solide ou dissoute) semble ne pas avoir d'influence sur les constantes de dégradation d'E2 (0,06 dans ER et 0,07 dans ET) et EE2 (0,12 dans ER et 0,14 dans ET) qui restent très faibles. En revanche, la constante de dégradation d'E1 est 35 % plus faible dans l'eau usée traitée. L'obtention d'une constante de dégradation plus rapide pour E1 par rapport à E2 et EE2 résulte de sa capacité à mieux absorber les photons émis à la longueur d'onde de 253,7 nm par rapport aux deux autres hormones. En effet, E1 présente un fort rendement quantique comparé à E2 et EE2 : Pereira *et al.* (2012) ont mesuré des rendements quantiques de 5,45, 0,06 et 0,09 pour E1, E2 et EE2, respectivement.

La diminution de la constante de dégradation de E1 dans ET par rapport à ER peut s'expliquer par la transmittance plus faible de l'eau usée traitée. Étant donné qu'E1 absorbe plus fortement les UV que E2 et EE2, sa dégradation sera beaucoup plus impactée dans la matrice ET. En effet, la matière organique présente va agir comme un filtre UV et diminuer l'efficacité du traitement. Cette observation est en contradiction avec celle de Peireira *et al.* (2012) qui observe une meilleure dégradation d'E1 dans une matrice complexe (eau de surface) par rapport à une eau ultra pure. Ils expliquent ce résultat par un phénomène de photolyse indirecte qui peut se produire dans des matrices complexes. En effet, le rayonnement UV peut conduire à la formation de radicaux libres oxydants lors de l'exposition de certaines molécules (nitrates, acides humique) présentes dans des matrices complexes comme l'eau usée traitée. Même si l'eau usée traitée utilisée dans la présente étude (ET A) contient des nitrates (*Tableau II.6*) connus pour être des précurseurs de radicaux hydroxyles (Brezonik and Fulkerson-Brekken, 1998; Park *et al.*, 2014), elle ne contient probablement pas assez de précurseurs de radicaux hydroxyles pour compenser la faible transmittance de l'eau. Toutefois, dans la présente étude, le protocole mis en place ne permet pas de faire la part entre photolyse directe et photolyse indirecte.



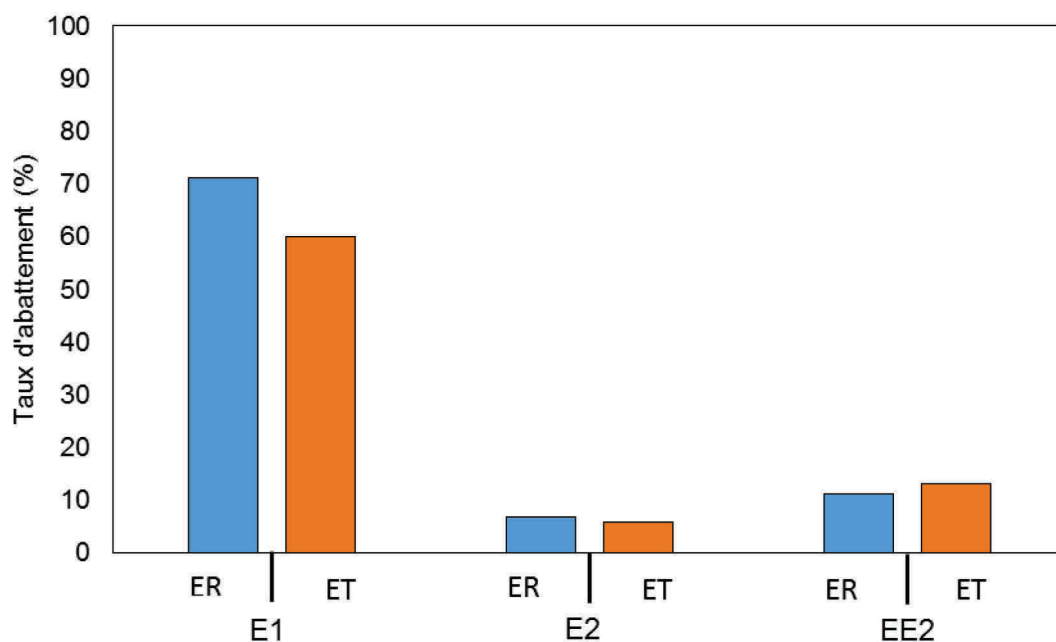
La barre d'erreur représente l'intervalle de confiance à 95%.

Concentration initiale de chaque hormone :  $[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$ .

**Figure IV.2 : constantes de dégradation obtenues lors du traitement UV d'un mélange d'hormones E1, E2 et EE2 dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET)**

#### IV.2.1.1.2 Taux d'abattement à $1000 \text{ mJ/cm}^2$

A partir des équations de droites représentatives des cinétiques de dégradation de chaque hormone, il est possible de calculer le pourcentage d'abattement pour une dose donnée. Une dose de  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  est utilisée pour comparer les différents traitements car selon Rosenfeldt et al (2004), il s'agit d'une dose UV maximale pertinente pour le traitement de l'eau. Au-delà, les coûts techniques et énergétiques sont trop importants. D'après la *Figure IV.3*, cette dose ne permet d'éliminer que 70 % d'E1 dans l'eau du réseau et 60 % dans l'eau usée traitée. Les hormones E2 et EE2 sont à peine dégradées dans les deux matrices étudiées (< 7% and <13%, respectivement). L'efficacité de la photolyse UV est donc limitée pour l'élimination des composés estrogéniques ciblés.



Concentration initiale de chaque hormone :  $[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$ .  
 Dose UV =  $1000 \text{ mJ/cm}^2$

**Figure IV.3 : taux d'abattement des hormones E1, E2 et EE2 dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET) après traitement UV**

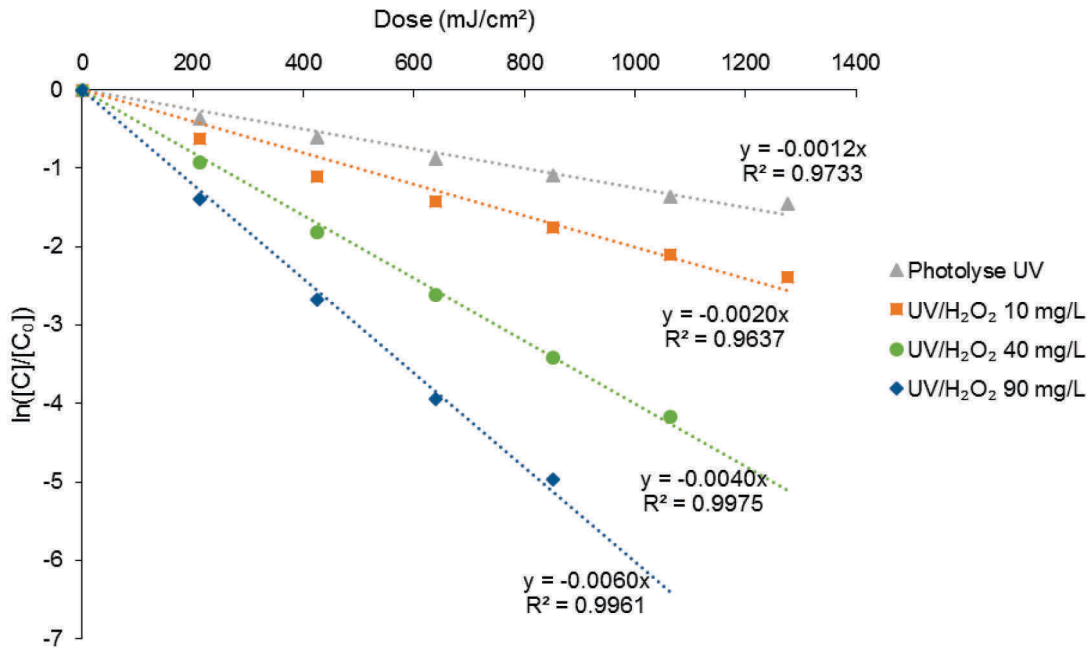
D'après la nouvelle loi Suisse (OEaux, 814.201), au moins 80% des 5 composés sentinelles (I.1.3.6 page 23) doivent être dégradés en STEU avant rejet des effluents vers le milieu récepteur. En extrapolant cet objectif aux estrogènes, il faudrait, pour dégrader 80% d'E1 dans l'eau usée traitée, appliquer une dose d'environ  $1800 \text{ mJ/cm}^2$ . Cet objectif est possible mais l'émission d'une forte dose UV est économiquement incompatible avec une utilisation en petites STEU. D'autre part, la dégradation d'E2 et d'EE2 par photolyse est si faible que des doses UV irréalistes devraient être appliquées pour atteindre l'objectif de traitement. Ces résultats permettent de conclure que la photolyse UV n'est pas efficace pour éliminer les estrogènes des eaux usées traitées à des doses UV pertinentes. Dès lors, l'attention s'est portée sur le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### IV.2.1.2 Traitement d'E1, E2 et EE2 par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est évalué pour 3 doses différentes d'oxydant (10, 40 et 90 mg/L). Le choix de ces doses est basé sur la littérature scientifique et prend en compte le coût de l'oxydant pour une application future à échelle réelle.

### IV.2.1.2.1 Cinétique de dégradation

De la même manière que pour la photolyse UV, les équations des droites issues des cinétiques réalisées après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettent de déterminer les constantes de dégradation des différentes hormones aux trois doses d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étudiées (10, 40 et 90 mg/L). La *Figure IV.4* montre les résultats obtenus pour E1 dans ER en comparaison avec le traitement UV seul. La même démarche est réalisée pour les autres hormones (E2 et EE2) et dans les deux matrices étudiées (ER et ET).

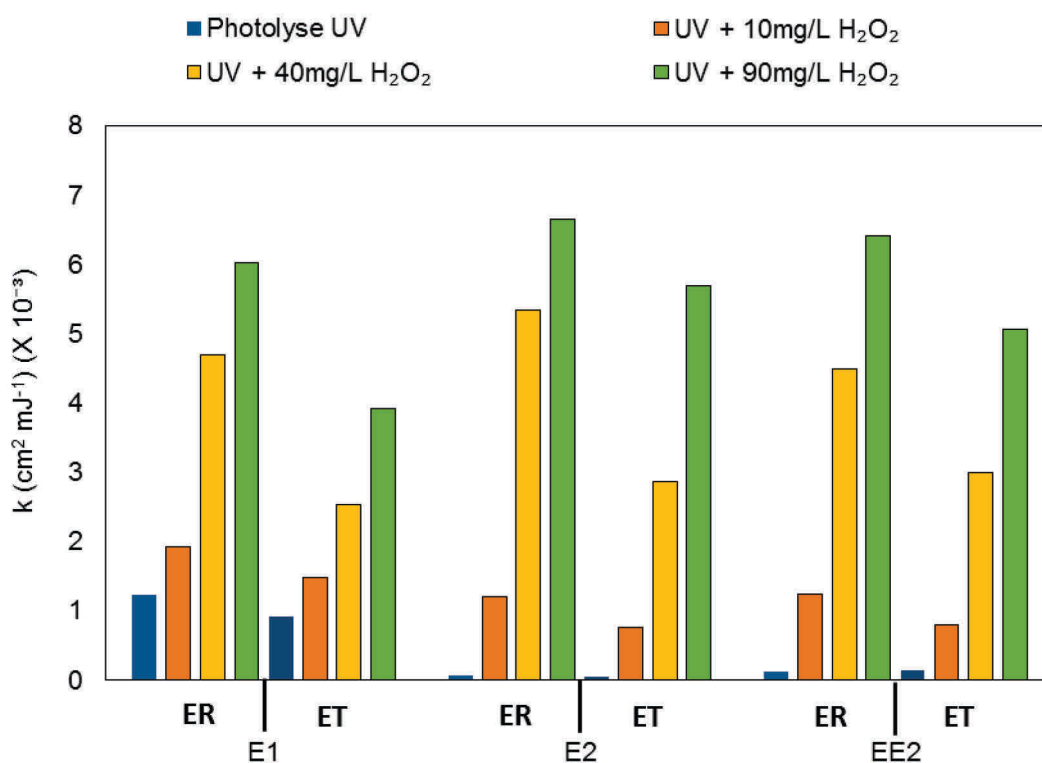


Concentration initiale [E1]<sub>0</sub> = 5 μM.

**Figure IV.4 : cinétiques de dégradation d'E1 après traitement UV seul ou en combinaison avec différentes dose d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ER**

La *Figure IV.5* regroupe toutes les constantes de dégradation calculées après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ER et ET et les compare au traitement UV. Les constantes de dégradation sont toutes plus élevées après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qu'après traitement UV. La dégradation d'E2 dans l'eau du réseau est par exemple 95 fois plus rapide après traitement UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 90 mg/L qu'après simple traitement UV. De plus, le traitement est plus efficace lorsque la concentration en oxydant augmente. Le traitement le plus efficace est observé avec 90 mg/l d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'ensemble des hormones. L'effet de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également montré dans d'autres études (Hansen et Andersen, 2012; Ma *et al.*, 2015).





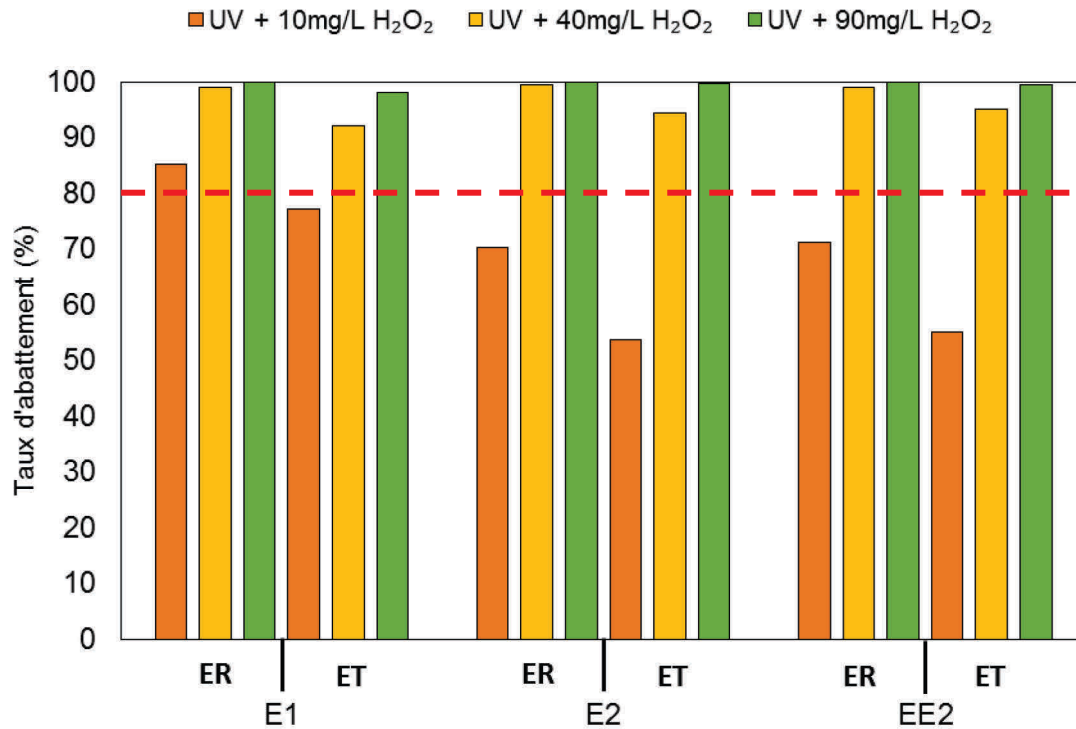
$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$ .

**Figure IV.5 : effet de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les constantes de dégradation de 3 hormones en mélange dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET).**

Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est sensiblement altéré par la qualité de la matrice, pour les trois molécules ciblées. Toutes les constantes de dégradation observées dans l'eau usée traitée sont plus faibles que celles obtenues dans l'eau du réseau (20% à 50%). Cette différence est due à la présence de matière organique qui peut agir comme un filtre UV et limiter ainsi l'exposition du peroxyde d'hydrogène au rayonnement UV avec pour conséquence une plus faible formation de radicaux hydroxyles (Olmez-Hanci *et al.*, 2014). D'autre part, les radicaux hydroxyles formés peuvent réagir avec d'autres molécules ou ions présents dans les matrices complexes. Les réactions avec les hormones cibles seront par conséquent moins fréquentes d'où un ralentissement de leur dégradation. Certains inhibiteurs de radicaux sont déjà connus. Il s'agit principalement des ions chlorures (Cl<sup>-</sup>), hydrogénocarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Ijpelaar *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013). Ces ions n'ont pas été recherchés spécifiquement dans ET A ni ER.

#### IV.2.1.2.2 Taux d'abattement à 1000 mJ/cm<sup>2</sup>

Les résultats présentés dans la Figure IV.6 indiquent que l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore fortement les taux de dégradation des hormones. Une concentration en oxydant de 10 mg/L ne permet d'atteindre l'objectif de 80 % d'abattement que pour E1. Les deux autres traitements (UV + 40 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV + 90 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont efficaces sur toutes les hormones. Une concentration de 40 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet d'éliminer plus de 90% de l'ensemble des composés cibles couplée à une dose de 1000 mJ/cm<sup>2</sup> dans les deux matrices. En doublant la concentration en oxydant, le gain d'abattement est minime (< 1%).



$E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$ .

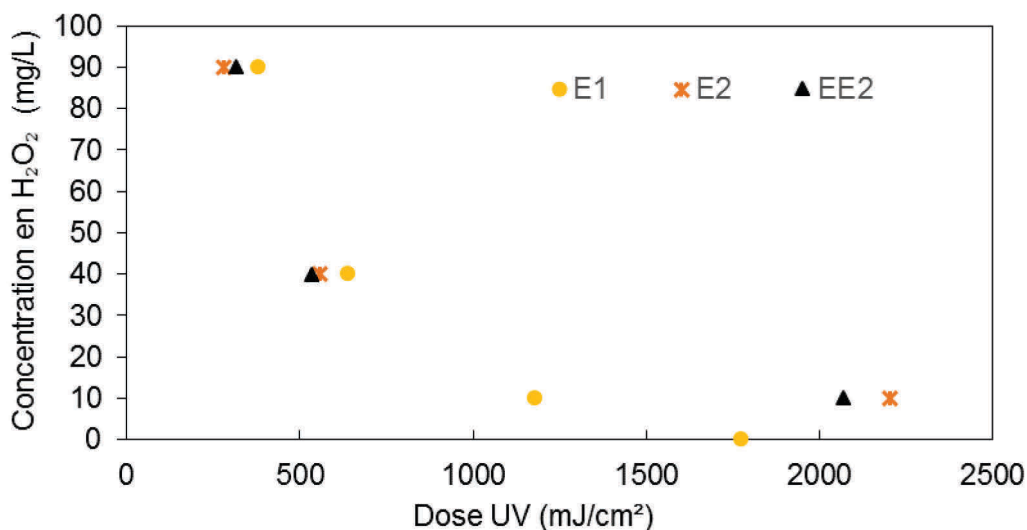
Dose UV = 1000 mJ/cm<sup>2</sup>

**Figure IV.6 : taux d'abattement des hormones E1, E2 et EE2 en mélange dans l'eau du réseau (ER) ou l'eau usée traitée (ET) après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Lors de leurs expérimentations (lampes UV MP), Hansen et Andersen (2012) ont mis en évidence une augmentation des taux de dégradation des micropolluants suivis (dont E1, E2 et EE2) après l'ajout d'une plus forte concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10, 30, 60 et 100 mg/L). Cependant, à partir d'une concentration de 100 mg/L, ils observent une baisse d'efficacité de la dégradation. Un phénomène similaire a été signalé pour d'autres micropolluants comme les produits pharmaceutiques (Rosario-Ortiz *et al.*, 2010). En effet, plus la concentration en oxydant est importante dans le réacteur UV, plus la quantité de radicaux formés est élevée et plus la dégradation des molécules estrogéniques sera aisée. Cependant, à partir d'une certaine concentration, l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lui-même peut agir comme un inhibiteur de radicaux OH• en formant le radical HO<sub>2</sub>•, moins réactif que le radical hydroxyle, ce qui explique la diminution de l'efficacité du traitement. Cette tendance est observée dans la présente étude mais l'utilisation de doses en oxydant plus élevées serait nécessaire pour le confirmer ici.

En présentant graphiquement les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nécessaires pour éliminer 80% des estrogènes dans l'eau usée traitée en fonction des doses UV (Figure IV.7), il est possible d'observer qu'en dessous d'une concentration en oxydant de 20 mg/L, les doses UV requises dans les conditions de cette étude sont trop importantes (> 1000 mJ/cm<sup>2</sup>) et non viables économiquement pour une utilisation dans les petites STEU. A l'inverse, de trop fortes concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (> 50 mg/L) vont devenir très coûteuses et ne compenseront pas le gain énergétique. Sachant que le coût du peroxyde d'hydrogène est l'un des facteurs limitant du

procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sa concentration doit donc être optimisée au maximum en fonction de la qualité de l'eau et des objectifs de traitement.



$$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$$

**Figure IV.7 : effet de la dose UV sur la concentration nécessaire en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur pour éliminer au moins 80 % des molécules estrogéniques dans ET**

#### IV.2.1.2.3 Consommation de l'oxydant

Le *Tableau IV.1* présente la consommation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mesurée dans chaque matrice après les différents traitements. La mesure est réalisée en fin de traitement ce qui correspond à une dose UV accumulée d'environ 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. Entre 20 % et 40 % de l'oxydant est utilisé selon la matrice. La consommation en oxydant est près de deux fois plus importante dans l'eau usée traitée que dans l'eau du réseau. Cette observation peut probablement s'expliquer par la présence de matière organique qui réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Michael-Kordatou *et al.*, 2015). Pour vérifier cela, l'oxydant et la matrice seule (eau usée traitée) ont été mis en contact dans le pilote pendant 60 minutes pour déterminer la part de réaction avec la matière organique. Environ 15% de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été consommé ce qui confirme qu'une partie de l'oxydant réagit avec la matière organique. La consommation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'étude de De la Cruz *et al.*(2012) atteint également 40 % en conditions réelles (UV + 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; 39 W/m<sup>2</sup> et 2 m<sup>3</sup>/h) dans une eau usée traitée. C'est donc plus de la moitié de la quantité initiale d'oxydant qui est rejetée dans les eaux traitées. Néanmoins, la neutralisation du peroxyde d'hydrogène résiduel ne semble pas nécessaire, non seulement parce que l'effet de dilution dans le milieu est important mais aussi parce que le peroxyde d'hydrogène a la capacité de se décomposer en eau et oxygène. Ces résultats montrent que l'excès en oxydant est nécessaire pour obtenir des taux de dégradation satisfaisants.

L'optimisation du procédé doit être prise en compte pour transposer le traitement à grande échelle. En effet, en améliorant l'efficacité des lampes, l'hydraulique du réacteur et la distance entre les lampes, il est possible d'améliorer le taux d'activation du peroxyde d'hydrogène et ainsi de produire une plus grande quantité de radicaux hydroxyles pour une même concentration initiale. En revanche, lorsqu'un pilote à échelle réelle est considéré, le temps de séjour

(généralement de quelques secondes) est un facteur limitant pour activer l'oxydant. D'autre part, pour des raisons économiques, le temps de séjour ne peut pas être compensé par une forte dose UV. Au-delà d'une dose de 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, le nombre de lampes nécessaires devient très important pour traiter de petits volumes et implique des coûts d'investissement et d'entretien difficilement compatibles avec les petites STEU. Il devient alors plus intéressant d'ajouter l'oxydant en excès. Ces différents points doivent être considérés dans l'étude économique afin de tendre vers un ratio coût/efficacité optimal.

**Tableau IV.1 : taux de consommation du peroxyde d'hydrogène lors des expérimentations préliminaires sur le pilote.**

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] initiale en mg/L	10	40	90
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consommé dans ER (%)	20±2	20±3	16±2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consommé dans ET (%)	39±3	30±1	30±1

### IV.2.1.3 Bilan

Le *Figure IV.3* compare les résultats obtenus dans la présente étude (traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à d'autres travaux ciblant la dégradation des hormones estrogéniques dans différentes matrices mais à des concentrations proches du mg/L. Les taux de dégradation obtenus sont rapportés. Seules les études présentant des paramètres expérimentaux similaires à la présente étude (concentration en hormones et dose UV) ont été sélectionnées pour permettre de comparer l'efficacité des traitements (taux de dégradation des hormones E1, E2 et EE2) appliqués en fonction des doses UV, des concentrations en oxydant et des matrices utilisées.

#### IV.2.1.3.1 Photolyse UV

Concernant la photolyse UV, le taux de dégradation d'E1 est toujours supérieur à celui d'E2 et EE2 après traitement UV, du fait de sa meilleure capacité à absorber les photons à 254 nm que les autres hormones. Selon les études, les conditions expérimentales varient, notamment la matrice, les concentrations initiales en hormones et le fait d'être en mélange ou en mono-composé (*Tableau IV.2*). Les meilleurs taux de dégradation sont obtenus dans des solutions à forte transmittance (eau déminéralisée) ne contenant qu'une seule hormone et à faible concentration (de l'ordre du µg/L) (Zhang *et al.*, 2010). En effet, un mélange d'hormones à fortes concentrations présente un nombre de molécules très important à une dose UV donnée et pour un même volume. Le rapport photons émis/nombre de molécules cibles va être faible comparé à celui d'une solution d'une seule hormone peu concentrée. Pereira *et al.* (2012) ont mené des travaux similaires avec une solution composée de 8 hormones (dont E1, E2 et EE2) dans une eau de surface. Ils obtiennent des taux d'abattement proches de ceux obtenus dans la présente étude, même s'ils utilisent une matrice contenant peu de matière organique par rapport à l'eau de STEU. Le fait d'utiliser 8 hormones en mélange à des concentrations de l'ordre du mg/L influe

probablement sur l'efficacité de traitement UV. Il est important de noter que la plupart des études présentées sont réalisées dans des conditions expérimentales éloignées de la réalité, à savoir des appareils UV à faisceau collimaté et des matrices contenant peu ou pas de matière organique. A l'inverse, la présente étude permet de déterminer l'efficacité des différents traitements dans des conditions de débit, de qualité d'eau et de dose UV proche de la réalité.

**Tableau IV.2 : abatements des hormones estrogéniques (concentration initiale de l'ordre du µg/L au mg/L) dans différentes matrices après traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie.**

Matrice	[estrogènes]	Traitement UV (254 nm)	Photolyse UV dégradation (%)	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dégradation (%)	Références
ER	E1=E2=1,3mg/L EE2= 1,5 mg/L en mélange	55 W 1000 mJ/cm <sup>2</sup>	E1 (70%)>EE2 (13%) >E2 (7%)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 40 mg/L E1 = E2 =EE2 ≈ 99%	Cette étude
ER	E1=E2=EE2=50 µg/L En mélange	50 minutes 350 µW/cm <sup>2</sup>	E1 (97%)>EE2 (32%) >E2 (28,2%)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 10 mg/L EE2 (100%)	Ma <i>et al.</i> (2015)
ET	E1=E2=1,3mg/L EE2= 1,5 mg/L en mélange	55 W 1000 mJ/cm <sup>2</sup>	E1 (60%)>EE2 (13%) >E2 (6%)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 40 mg/L E1 = E2 =EE2 > 90%	Cette étude
ET	EE2 = 100 µg/L	11 W 15min	EE2 (≈20 %)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 10 mg/L EE2 (100%)	Frontistis <i>et al.</i> (2015)
ES	E1= E2= 1 mg/L en mélange	1500 mJ/cm <sup>2</sup>	E1 (82%)>E2 (6%) > EE2 (1%) *	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 100 mg/L E1 (86%)>E2 (75%) = EE2 (75%) *	Peirera <i>et al.</i> (2012)
ED	E1=E2= 3mg/L Mono-composé	30 W 60 min	E1 (93%)>E2 (60%)	- -	Liu and Liu (2004)
ED	E1= E2= 1 mg/L en mélange	- 1500 mJ/cm <sup>2</sup>	E1 (76%) > E2 (7%) > EE2 (4%) *	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 40 mg/L E1 (85%) >E2 (14%)>E2 (10%)*	Peirera <i>et al.</i> (2012)
ED	E1=E2=EE2=50 µg/L en mélange	- 1050 mJ/cm <sup>2</sup> *	-	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 10 mg/L EE2 (100%)	Ma <i>et al.</i> (2015)
EU	EE2 = 2 mg/L	30 W 960 mJ/cm <sup>2</sup> *	EE2 ≈90%*	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 5 mg/L EE2 ≈99%	Zhang <i>et al.</i> (2010)
EU	E1=E2=EE2=50 µg/L en mélange	1050 mJ/cm <sup>2</sup> *	E1 (97%) > E2 (32%) ≈ EE2 (28.2%)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 15 mg/L E1 (99.7%)>EE2 (78%)>E2 (76%)	Ma <i>et al.</i> (2015)

\* Calculé à partir des données disponibles dans l'étude. ER : eau du réseau ; ET : eau usée traitée ; ES : eau de surface ; ED : eau déminéralisée ; EU : eau ultrapure.

### IV.2.1.3.2 Traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est efficace dans l'ensemble des études présentées dans le *Tableau IV.2*. Des concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comprises entre 5 et 100 mg/L, permettent généralement d'atteindre des taux de dégradation supérieurs à 80 %. Comme cela a été observé dans la présente étude, les meilleurs taux d'abattement sont obtenus dans les matrices contenant peu ou pas de matière organique et sur des mélanges d'hormones en mono-composé. En effet, la présence d'inhibiteurs de radicaux hydroxyles, associée à la réaction probable d'une partie d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec la matière organique, diminue l'efficacité du traitement dans les matrices complexes. De plus, les molécules elles-mêmes peuvent agir comme un filtre UV (Zhang *et al.*, 2010).

L'optimisation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est primordiale pour limiter les coûts de traitement. Au regard des expériences précédentes réalisées sur l'eau de la STEU de la Feyssine, des concentrations de l'ordre de 50 mg/L semblent optimales. Dès lors, pour garantir un objectif d'abattement des molécules cibles d'au moins 80%, deux doses d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 et 50 mg/L) ont été sélectionnées pour étudier à la fois l'abattement des estrogènes mais également l'abattement de l'activité estrogénique dans les eaux usées traitées. Pour cela, le test YES sera utilisé. L'association du test YES et du test *V. fisheri* aura également pour objectif de mettre en évidence l'éventuelle formation de sous-produits estrogéniques ou toxiques. L'efficacité des deux traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est comparée à la photolyse UV seule.

---

## IV.2.2 Evaluation de l'efficacité des traitements UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par suivi chimique et biologique

### IV.2.2.1 Objectifs de l'étude

Les procédés d'oxydation avancée ne conduisent pas à une minéralisation totale des micropolluants organiques. Ceci est également le cas pour le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. D'une part, la dégradation des molécules cibles, à savoir les estrogènes E1, E2 et EE2, peut former des sous-produits conservant une activité estrogénique ou présentant une toxicité aigüe. D'autre part, la complexité des matrices engendre des réactions non spécifiques entre les radicaux hydroxyles et d'autres molécules organiques conduisant aussi à la formation de sous-produits de dégradation potentiellement néfastes. Dans le large panel des tests écotoxicologiques existant, les tests YES et *V. fisheri* ont été choisis pour leur capacité à mettre en évidence la présence d'un large spectre de molécules estrogéniques ou toxiques (I.3.3.3). L'activité estrogénique est notamment associée aux micropolluants estrogéniques endogènes de l'eau de STEU, aux composés estrogéniques étudiés ou aux éventuels sous-produits de dégradation. Dès lors, l'objectif de cette étude est de vérifier que l'élimination des composés estrogéniques par les différents traitements étudiés entraîne également un abattement de l'activité estrogénique globale.

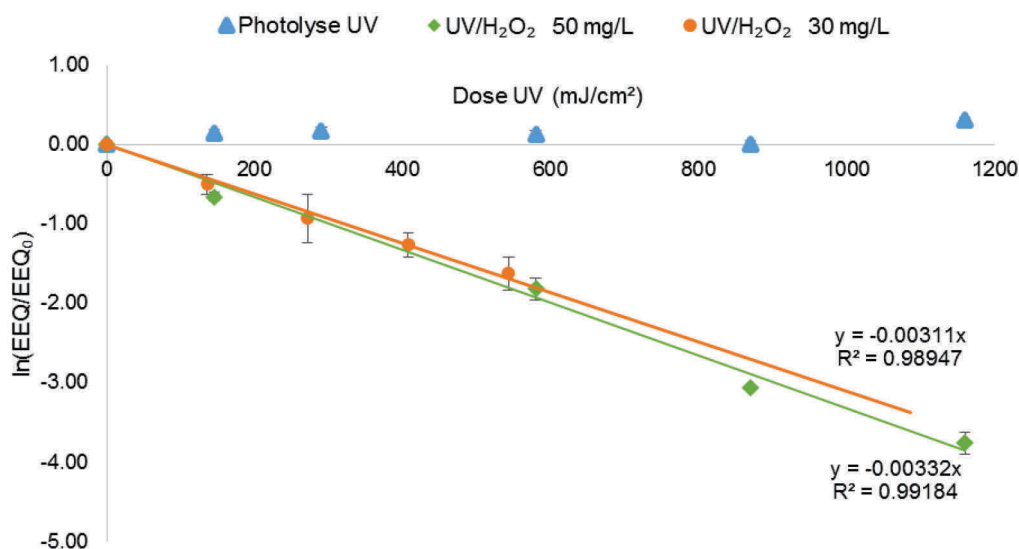
Dans un premier temps, l'efficacité de la photolyse UV et celle du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont déterminées par un suivi biologique (évaluation de l'activité estrogénique par Test YES) puis comparées aux résultats obtenus par analyse chimique (détermination de concentrations en hormones par HPLC). La toxicité aigüe des effluents après les deux traitements est ensuite évaluée par le test *V. fisheri*.

## IV.2.2.2 Dégradation des hormones et évolution de l'activité estrogénique

Dans cette étude, l'activité estrogénique est déterminée par le test YES à différente dose UV (II.3.4.1.) et exprimée en équivalent estradiol (EEQ). Les mêmes échantillons sont analysés pour déterminer la concentration en composés estrogéniques (E1, E2 et EE2). Le principe de calcul des constantes et des taux de dégradation est similaire au point IV.2.1 (page 107). Les constantes de dégradation sont présentées dans la *Figure IV.9*.

### IV.2.2.2.1 Suivi de l'activité estrogénique

Des concentrations en équivalent E2 (EEQ) sont obtenues à partir des mesures réalisées par le test YES à différentes doses UV avec ou sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les cinétiques sont ensuite obtenues en traçant  $\ln(\text{EEQ}/\text{EEQ}_0)$  en fonction de la dose UV où EEQ représente l'activité estrogénique à une dose UV donnée et EEQ<sub>0</sub> représente l'activité estrogénique initiale. La capacité des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à abattre l'activité estrogénique du mélange d'hormones (5 μM par hormone) a été étudiée dans l'ET uniquement. Les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sélectionnées sont 30 et 50 mg/L. La composition chimique des eaux utilisées (ET B et ET C) est rappelée dans *Tableau II.7* page 66.



$$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$$

**Figure IV.8 : cinétiques de diminution de l'activité estrogénique obtenues lors des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ET B.**

La *Figure IV.8* compare les cinétiques de l'activité estrogénique générée par le mélange des 3 hormones lors du traitement UV ou du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aux deux concentrations testées. Comme c'était le cas pour la dégradation des molécules estrogéniques (*Figure IV.4*), l'abattement de l'activité estrogénique suit une loi de pseudo premier ordre pour le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette cinétique est également observé dans d'autres études (Chen *et al.*, 2007; Ma *et*

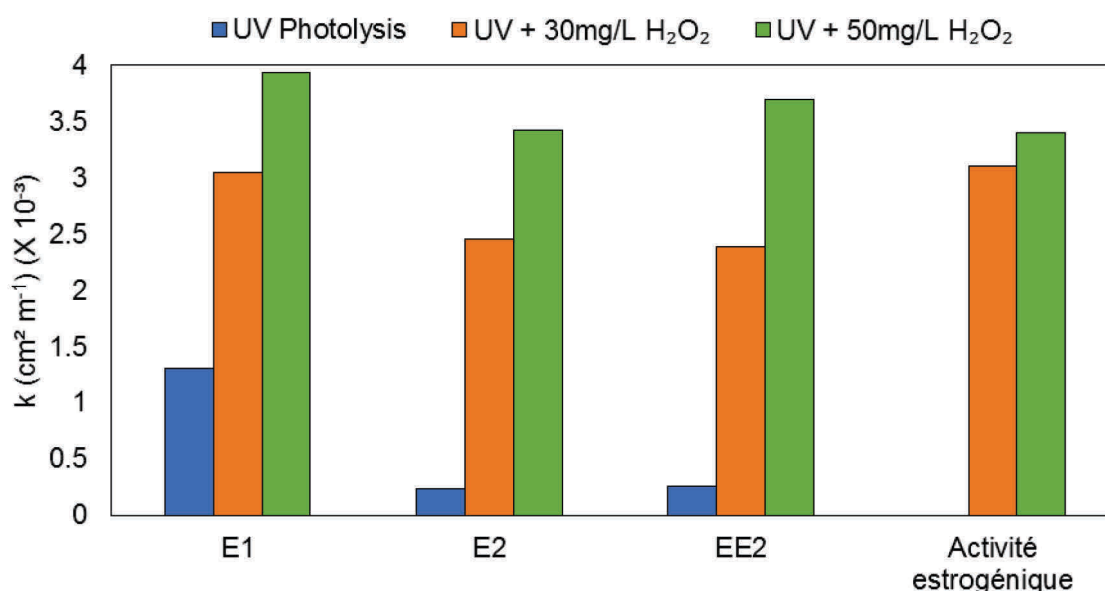


al., 2015). D'autre part, la *Figure IV.8* montre aussi que le traitement par photolyse UV n'a pas d'effet notable sur l'activité estrogénique qui reste stable alors que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 et 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) engendre une forte diminution de l'activité estrogénique initiale. Les traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne semble pas former de sous-produits intermédiaires hautement estrogéniques. Si cela avait été le cas, une cinétique de pseudo ordre 1 n'aurait pas été observée et une augmentation de la concentration en équivalent E2 aurait été détectée par le test.

A partir des équations de droite, il est possible de déterminer les doses nécessaires pour éliminer 80 % de l'activité estrogénique initiale. Elles s'élèvent à 520 mJ/cm<sup>2</sup> pour le traitement UV + 30 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ET B) et 463 mJ/cm<sup>2</sup> pour le traitement UV + 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ET C).

### IV.2.2.3 Comparaison des constantes de dégradation

Les constantes de dégradation de l'activité estrogénique sont calculées à partir des droites obtenues dans la *Figure IV.8*. Par la suite, ces données sont comparées aux constantes de dégradation obtenues pour chaque hormone suite aux analyses chimiques par HPLC. Les résultats sont présentés et comparés dans la *Figure IV.9*.



$$[E1]_0 = [E2]_0 = [EE2]_0 = 5 \mu\text{M}$$

**Figure IV.9 : comparaison des constantes de dégradations de E1, E2 et EE2 et de l'activité estrogénique dans l'eau usée traitée (ET B et ET C) après traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.**

#### IV.2.2.3.1 Traitement par UV

Pour le traitement UV, les constantes de dégradations des hormones individuelles sont cohérentes avec les résultats de l'étude préliminaire (*Figure IV.5*) où elles étaient de 0,92, 0,06 et 0,14.10<sup>-3</sup> cm<sup>-2</sup>.mJ dans ET A contre 1,3, 0,23 et 0,26.10<sup>-3</sup> cm<sup>-2</sup>.mJ dans ET C pour E1, E2 et EE2, respectivement. Etant donné que le traitement UV seul ne permet pas d'abattre l'activité estrogénique, aucune constante de dégradation n'a donc pu être calculée.

Le traitement UV est capable de dégrader partiellement E1 mais n'a quasiment pas d'effet sur E2 et EE2. En effet, E1 absorbe plus efficacement les photons à 254 nm (IV.2.1.1.IV.2.1.1.1). Par contre, l'activité estrogénique mesurée reste constante après traitement ce qui est cohérent avec le fait que le potentiel estrogénique est principalement dû à E2 et EE2 (Murk *et al.*, 2002 ; Thorpe *et al.*, 2003). Néanmoins, une faible proportion de l'activité estrogénique initiale devrait tout de même diminuer du fait de la dégradation, même très partielle, des composés estrogéniques. La stabilité de l'activité estrogénique observée pourrait s'expliquer par la formation de sous-produits eux-mêmes estrogéniques en plus de la rémanence d'E2 et d'EE2. Whidbey *et al.* (2012) ont montré que la photolyse directe d'E1 par un simulateur solaire conduisait à la production de lumiestrone, un sous-produit stéroïde qui présente une activité estrogénique. Souissi *et al.* (2014) ont montré que la photolyse de l'estrone par des lampes à mercure haute pression (UV visible) peut même former des sous-produits plus estrogéniques que la molécule initiale. Ils ont utilisé le test MELN (autre test basé sur un gène reporter activés par les estrogènes), équivalent au test YES, pour évaluer l'activité estrogénique et l'ont associé à une analyse chimique par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC MS/MS). Ils ont identifié 9 sous-produits présentant une activité estrogénique vis-à-vis du test MELN.

Dans la présente étude, deux cas de Figure peuvent se présenter : soit les sous-produits estrogéniques sont formés à très faible concentration mais présentent une activité estrogénique plus importante que celle de la molécule mère, soit ils sont produits à une concentration importante mais présentent une activité estrogénique inférieure à celle de la molécule mère. Pour vérifier cela, il conviendrait d'identifier les sous-produits générés et d'évaluer leur potentiel estrogénique par le test YES. La méthodologie basée sur la séparation des sous-produits par LC MS/MS associée à un test de l'activité estrogénique par un bioessai (YES ou MELN) pourrait être envisagée (Souissi *et al.*, 2012). Rosenfeldt *et al.* (2007) observent également une inefficacité de la photolyse UV pour abattre l'activité estrogénique issue d'E2 et EE2 dans l'eau distillée. Ils mesurent une activité estrogénique constante à des doses UV très importantes (12000 mJ/cm<sup>2</sup>, concentration initiale d'E2 et EE2 = 3 µg/L). Cependant, ils n'ont ni mesuré la concentration individuelle des hormones E2 et EE2 après traitement, ni recherché les sous-produits potentiellement formés. Il n'est donc pas possible de savoir si l'activité estrogénique est due aux hormones elles-mêmes ou à des sous-produits de dégradation. D'autre part, ils n'ont pas réitéré l'expérimentation dans une matrice plus complexe sous irradiation UV BP.

#### IV.2.2.3.2 Traitement par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

L'association de l'UV et du peroxyde d'hydrogène (30 et 50 mg/L) engendre une diminution rapide de l'activité estrogénique. Les deux traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettent de diminuer significativement l'activité estrogénique avec des constantes de dégradation atteignant près de 3.10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>.mJ<sup>-1</sup> pour les 2 concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testées (Figure IV.9). Il est à noter que l'activité estrogénique est abattue seulement 9% plus vite à 50 mg/L qu'à 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Concernant les constantes de dégradation des hormones, des résultats similaires à ceux obtenus précédemment ont été observés (IV.2.1.2.1). Il y a un effet notable de la concentration en initiale en oxydant. Le traitement d'E1 est par exemple 2, 3 fois plus rapide que l'UV seul en présence de 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 3 fois plus efficace en présence de 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Il est intéressant de noter que les constantes de dégradation des différentes hormones et de l'activité estrogénique totale sont du même ordre de grandeur pour chaque concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

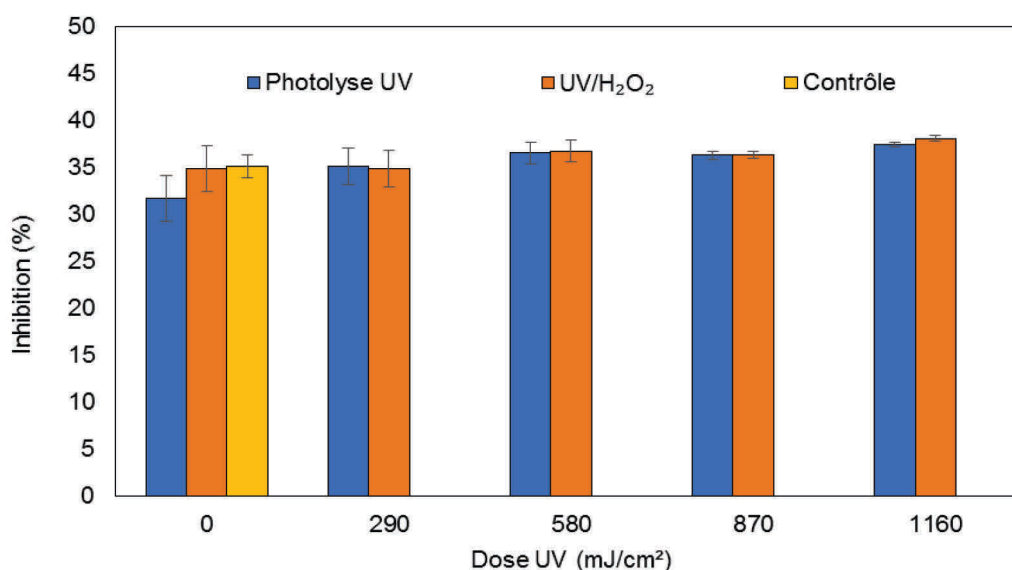
testée. Ceci montre qu'il n'y a pas eu formation de sous-produits hautement estrogéniques lors du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau usée traitée. Dans le cas contraire, les constantes de dégradation de l'activité estrogénique auraient été plus faibles que celle des hormones ou même nulle comme pour la photolyse UV. Rosenfeldt *et al.* (2007) aboutissent aux mêmes conclusions dans leur étude : les constantes de dégradations d'E2 et d'EE2 sont similaires à celle de l'activité estrogénique pour tous les traitements testés dans l'eau distillée. Néanmoins, ils n'ont pas vérifié ces observations dans des conditions plus proches de la réalité. Dans la présente étude, malgré la complexité de la matrice et la présence de nombreux composés non identifiés, la diminution de l'activité estrogénique est corrélée à la dégradation des composés estrogéniques initialement présents, ce qui laisse penser que le traitement appliqué n'induit pas la formation de composés estrogéniques. Frontistis *et al.* (2015) ont suivi la dégradation d'EE2 (100 µg/L) dans un réacteur UVC en batch et avec une eau usée traitée (COT = 7,8 mg/L) à la fois par analyse chimique (HPLC et UPLC MS/MS) et biologique (test YES). Ils ont mis en évidence une rémanence partielle de l'activité estrogénique après 15 minutes de traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10 mg/L). Pourtant, dans les conditions de leur étude, EE2 est dégradée à hauteur de 100%, mais l'activité estrogénique associée n'est abattue que de 35 %, si bien que des sous-produits estrogéniques stables semblent être formés lors du traitement, contrairement à ce qui a été observé dans la présente étude. Par ailleurs, Ma *et al.* (2015), en traitant un mélange d'E1, E2 et EE2 par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ont détecté un sous-produit par HPLC qu'ils nomment intermédiaire X. En revanche, ils n'ont pas mesuré son activité estrogénique mais sa structure étant proche d'E1, son activité estrogénique peut potentiellement être conservée. Il se forme en début de réaction à faible dose UV puis l'intermédiaire X est lui-même dégradé par le traitement. Dès lors, le sous-produit ne présente pas de problème dans ce cas.

#### IV.2.2.3.3 Conclusion

La complémentarité entre les analyses chimiques et biologiques est primordiale dans la présente étude car elle démontre clairement que l'activité estrogénique totale diminue en même temps que les composés qui l'induisent. Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne forme donc pas de sous-produits fortement estrogéniques dans les conditions expérimentales appliquées et avec la matrice utilisée. Les deux concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les deux doses UV testées sont donc efficaces. Cependant, de nombreux sous-produits ont été mis en évidence dans la littérature à la suite des traitements d'oxydation avancée destinés à l'élimination des estrogènes (Mazellier *et al.*, 2008, Frontistis *et al.*, 2015, Ma *et al.*, 2015). S'ils présentent une activité estrogénique nulle ou faible, comme cela semble être le cas dans la présente étude, ils peuvent néanmoins présenter d'autres formes de toxicité. Dès lors, il paraît indispensable de compléter l'évaluation du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par d'autres tests écotoxicologiques pour vérifier l'innocuité des sous-produits potentiellement formés. Il existe un large panel de tests permettant par exemple d'évaluer la carcinogénicité, la génotoxicité ou la toxicité aiguë. Ils sont généralement complexes à mettre en place et coûteux, particulièrement pour des matrices complexes qui contiennent potentiellement de nombreux micropolluants aux activités diverses. Dans le cadre de cette étude, une évaluation de la toxicité aiguë est proposée en première approche au moyen du test normalisé *V. fisheri*, largement utilisé sur des matrices de types eaux usées (Donner *et al.*, 2013 ; Olmez-Hanci *et al.*, 2014).

#### IV.2.2.4 Evaluation de la toxicité aigüe par le test *Vibrio fischeri*.

La toxicité aigüe a été évaluée par le test *Vibrio fischeri* après traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau usée traitée C où un mélange d'hormones E1, E2 et EE2 (5 µM) a été ajouté. Seuls les échantillons avec la plus forte concentration en oxydant (50 mg/L) ont été testés dans cette étude. Ce bioessai permet de mettre en évidence la toxicité d'un large panel de composés chimiques (Olmez-Hanci *et al.*, 2014). Lorsque le métabolisme de la bactérie est perturbé par un composé chimique, la luminescence naturellement générée par cette dernière va décroître, décroissance qui peut être mesurée par un luminomètre (II.3.4.3 page 81). La Figure IV.10 montre le pourcentage d'inhibition de luminescence obtenu pour chaque échantillon à différentes doses UV. L'eau de STEU (contrôle) induit une inhibition d'environ 35 % après 30 minutes d'exposition. L'origine de cette inhibition n'a pas été étudiée car l'objectif de ce test est seulement de vérifier qu'il n'y a pas formation de sous-produits provoquant une toxicité aigüe plus importante après les deux traitements mis en œuvre. Des taux d'inhibition compris entre 31 et 38 % ont été mesurés sur les différents échantillons après traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les échantillons analysés ne présentent pas de toxicité aigüe. En effet la luminescence initiale ne diminue pas de plus de 50%. Ainsi l'EC50 n'est pas atteinte, permettant de conclure que les traitements n'engendrent pas de toxicité vis-à-vis de *V. fischeri* (Velegraki *et al.*, 2010) dans les conditions expérimentales de l'étude, très proches de celles retrouvées en STEU.



[E1]<sub>0</sub> = [E2]<sub>0</sub> = [EE2]<sub>0</sub> = 5 µM

**Figure IV.10 : suivi de la toxicité aigüe des mélanges d'E1, E2 et EE2 dans ET C traités par UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 mg/L) à différentes doses UV.**

Ce test, bien que normalisé, ne permet pas à lui seul d'affirmer qu'il n'y a aucun sous-produit toxique formé. Pour cela, il serait nécessaire de cibler d'autres types de toxicité (génétoxicité, cytotoxicité...) sur des modèles plus sensibles (Wigh *et al.*, 2016). D'autre part, la composition des matrices peut varier d'une STEU à une autre. Le traitement appliqué peut ainsi aboutir à la production de différents sous-produits. Le projet Echibioteb (IRSTEA, 2013) s'est

intéressé à l'évaluation de la toxicité des effluents de STEU après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le test *Vibrio fischeri* a été réalisé soit sur des extraits concentrés (par SPE) soit sur des échantillons bruts comme c'est le cas dans la présente étude. Sur l'une des deux STEU étudiée, le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'induit pas de toxicité avec et sans SPE mais sur l'autre site, les échantillons concentrés présentent une toxicité après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'origine de cette toxicité n'est pas établie mais traduit l'apparition probable de sous-produits.

L'une des principales limites de ces tests écotoxicologiques est la non prise en compte de la toxicité chronique. En effet, le temps d'exposition avec l'effluent peut fortement influencer la réponse biologique d'un organisme (Rizzo, 2011). La toxicité ne peut se révéler qu'après plusieurs jours voire plusieurs années en ce qui concerne l'homme

---

### IV.2.3 Perspectives économiques du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

L'application du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour éliminer l'activité estrogénique en sortie de petites ou moyennes STEU doit répondre à un objectif de traitement mais aussi à des contraintes économiques. Ainsi, une étude préliminaire dont la méthodologie est basée sur les travaux de De la Cruz *et al.*(2013) a été réalisée pour vérifier la pertinence économique de ce système sur de petits volumes à traiter. La méthodologie de De la Cruz *et al.*(2013) prend uniquement en compte les coûts opérationnels afin de comparer différentes combinaisons de débits d'eau à traiter et de doses en oxydant. Ils sélectionnent ainsi les paramètres adéquats pour un rapport efficacité/coût optimal. Le coût d'investissement n'est pas évoqué ici car il fera l'objet d'une étude sur un prototype à échelle réelle ultérieurement (Chapitre V) lorsque la dose en oxydant sera optimisée. L'objectif de traitement est l'élimination d'au moins 80 % des molécules cibles. Dans le cas de la présente étude, deux débits ont été sélectionnés (5 et 10 m<sup>3</sup>/h). Un débit de 10 m<sup>3</sup>/h correspond à celui d'une STEU de 1000 EH. Les paramètres de traitement retenus sont, pour chacune des concentrations étudiées, les doses UV minimales qui permettent d'éliminer 80 % de l'activité estrogénique, déterminées précédemment (IV.2.2.2.1 page IV-119) soit :

- 463 mJ/cm<sup>2</sup> + 50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 520 mJ/cm<sup>2</sup> + 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### IV.2.3.1 Paramètres de traitement retenus

Un compromis entre le coût de la lampe et sa puissance est nécessaire pour limiter le nombre de lampes dans le réacteur sans atteindre un budget exorbitant. Ce compromis est atteint avec des lampes de 325 W. La simulation sous le logiciel UVCalc2 indique que 14 lampes de cette puissance électrique sont nécessaires pour atteindre les doses UV ciblées à une transmittance de 50 %. Cette transmittance est la plus faible mesurée en sortie de la STEU de la Feyssine lors des expériences préliminaires. L'utilisation de critères contraignants permet de tester les paramètres de traitement établis dans les conditions les plus défavorables. Le réacteur considéré pour cette première étude économique est un réacteur UV commercial de 89 L. Une pompe doseuse de 24 W est proposée pour ajouter le peroxyde d'hydrogène en continu. L'eau à traiter

s'écoule dans le réacteur par gravité. Les principaux coûts de fonctionnement pris en compte dans l'étude sont les suivants :

- l'électricité : 0,14 €.kWh<sup>-1</sup>: EDF (2016) ;
- la maintenance : 2000 €/an, estimation basée sur le remplacement des lampes (durée de vie estimée à 12 000 heures) et le coût de la main d'œuvre ;
- le réactif H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 0,73 €.L<sup>-1</sup> (Solvay, France) sur la base d'une tonne de produit (environ 900 L).

#### IV.2.3.2 Résultats

A partir de tous ces éléments, les coûts de fonctionnement ont été établis pour les différentes conditions regroupées dans le *Tableau IV.3*. Les coûts de fonctionnement sont présentés en Euros (€) par mètre cube, ils atteignent 0,148 à 0,197 €/m<sup>3</sup> selon les paramètres établis. Le peroxyde d'hydrogène représente entre 43 et 73 % des coûts globaux et constitue le principal poste de dépense. Le mode de fonctionnement le plus économique est toujours obtenu pour la concentration la plus faible en oxydant soit 30 mg/L. Ces résultats montrent que la réduction de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est primordiale pour limiter le coût du traitement. Il est plus économique d'augmenter la dose UV plutôt que la concentration en peroxyde d'hydrogène.

**Tableau IV.3: coûts de fonctionnement du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon la dose UV et le débit de la STEU.**

Débit [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]		Dose UV	Dose UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Puissance totale requise	Coût électrique	Maintenance	Coût total
m <sup>3</sup> /h	mg/L	ciblée (mJ/cm <sup>2</sup> )	atteinte (mJ/cm <sup>2</sup> )	€/m <sup>3</sup>	Wh	(€/m <sup>3</sup> )	(€/m <sup>3</sup> )	(€/m <sup>3</sup> )
10	30	520	563	0,07	4225	0,059	0,023	0,152
10	50	463	520	0,12	3900	0,054	0,023	0,197
5	30	520	614	0,07	2275	0,032	0,046	0,148
5	50	463	529	0,12	1950	0,027	0,046	0,193

La dose UV ciblée est celle nécessaire pour éliminer 80% de l'activité estrogénique initiale. La dose UV atteinte est celle calculée par le logiciel UVCalc 2 au regard des paramètres de l'eau et du réacteur UVC.

Coûts basés sur l'équipement d'une STEU de 1100 EH

A un débit maximal de 10 m<sup>3</sup>/h et 30 mg/L d'oxydant, le coût de fonctionnement atteint 0,152 €/m<sup>3</sup>. Cette première étude économique montre que ce type de traitement coûterait approximativement 13 €/an/EH en terme de fonctionnement (sur une base de 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et un débit de 10 m<sup>3</sup>/h). Par comparaison, le projet ARMISTIQ (Besnault *et al.*, 2011) extrapole les résultats obtenus après un traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur pilote à des STEU de taille réelle (200 000 et 60 000 EH), et montre que le coût d'exploitation s'élève à 0,17 €/m<sup>3</sup> pour les grandes STEU de 200 000 EH et 0,08 €/m<sup>3</sup> pour les STEU de 60 000 EH avec une concentration d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 mg/L et une dose UV d'environ 800 mJ/cm<sup>2</sup>. D'autres études ont également montré que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente un rapport coût/efficacité intéressant pour de petits débits. De la Cruz *et al.* (2013) ont montré qu'un réacteur équipé de 5 lampes UVC de 150 W en combinaison

avec 50 mg/L d' $\text{H}_2\text{O}_2$  pouvait éliminer 95% de 22 micropolluants émergents à un débit de 14  $\text{m}^3/\text{h}$  (temps de séjour = 10 s) dans une eau usée traitée. Les coûts de fonctionnement ont été estimés à 0,13 €/m<sup>3</sup>.

### IV.2.3.3 Conclusion

Les perspectives économiques du traitement UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sont prometteuses mais doivent désormais être vérifiées à échelle réelle, en prenant en compte les coûts d'investissement. Une étude économique complète sera donc réalisée sur un prototype installé sur site. En effet, la limite de la plupart des études se situe dans l'extrapolation directe des données obtenues sur pilote à des conditions réelles. Certaines contraintes comme le temps de séjour ou le dimensionnement du réacteur UV ne sont pas prises en compte ou sont irréalistes. C'est le cas dans les travaux de De la Cruz *et al.* (2013) qui proposent un réacteur de 12,7 m<sup>3</sup> et un apport de peroxyde de 230 kg/h sans prendre en considération les contraintes liées au nombre de lampes requis ou à l'acheminement de l'oxydant. Dans l'étude ARMISTIQ, le temps de séjour nécessaire pour atteindre la dose UV requise est de 10 minutes, ce qui est irréaliste dans le cas d'un réacteur en flux continu, où il est au maximum de quelques secondes.

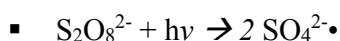
Si le coût de la technologie UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  semble adaptable aux petites et moyennes STEU, d'autres oxydants existent et méritent une attention particulière au regard des résultats obtenus dans la littérature. C'est le cas notamment du persulfate. Dès lors, une comparaison de ces deux procédés pour le traitement des estrogènes est proposée.

## IV.3 Comparaison des traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/S<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>

---

La faible sélectivité des radicaux hydroxyles formés lors du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entraîne l'oxydation de nombreux composés organiques présents dans les matrices complexes telles que les eaux usées traitées. Une part importante de ces radicaux est donc consommée par la matrice (Antoniou *et al.*, 2013), diminuant l'efficacité du traitement comme cela avait été observé lors de la comparaison entre eau du réseau et eau usée traitée (IV.2.1). C'est pour ces raisons que d'autres types de radicaux et notamment les radicaux sulfates (SO<sub>4</sub><sup>•</sup>) sont étudiés.

Les radicaux sulfates sont produits sous irradiation UV à partir de sels de persulfate tels que le persulfate de potassium ou de calcium. Ils présentent un potentiel oxydant (2,5–3,1 V) supérieur à celui des radicaux hydroxyles (1,8–2,8 V) (Khan *et al.*, 2014). Pour chaque molécule d'oxydant photolysée, deux radicaux sont formés selon l'équation suivante :



Il semble que le traitement UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> soit plus efficace que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la dégradation de certains composés organiques et notamment des produits pharmaceutiques comme l'azathioprine (Zhang *et al.*, 2016), le bisphénol A (Yoon *et al.*, 2012) ou l'atrazine (Khan *et al.*, 2014). Cependant, la littérature scientifique ne comprend pas d'étude s'intéressant à la comparaison des traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/S<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup> (noté par la suite UV/Pers) pour le traitement des estrogènes ou de l'activité estrogénique. Ainsi, une étude a été conduite pour déterminer l'efficacité de ce traitement d'un point de vue chimique et biologique dans l'eau de STEU. Les résultats sont comparés au traitement UV + 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,88 mM). Une approche économique est ensuite proposée.

---

### IV.3.1 Rappels méthodologiques

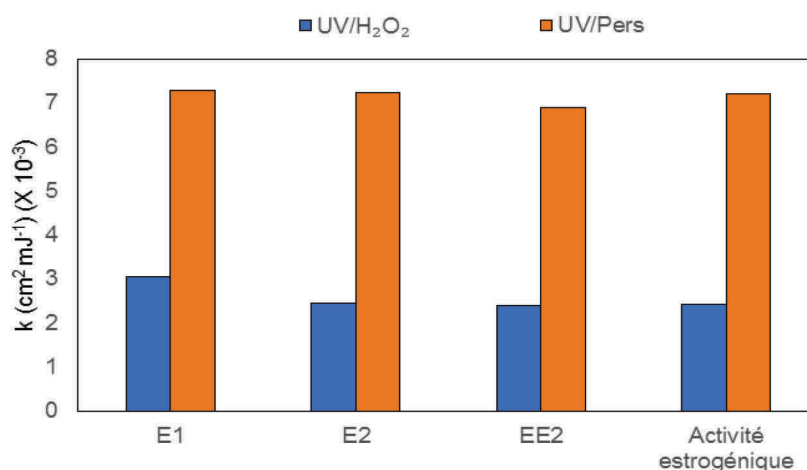
Des conditions expérimentales identiques à celles mises en place pour le peroxyde d'hydrogène ont été appliquées. Une concentration équimolaire en persulfate de potassium (0,88 mM soit environ 240 mg/L) est ajoutée dans la cuve ainsi qu'une solution d'un mélange d'hormones E1, E2 et EE2, toutes à une concentration de 5 μM. L'efficacité de traitement dans l'eau traitée (ET C) est évaluée par HPLC pour le suivi des hormones, à l'aide du test YES pour celui de l'activité estrogénique et du test *V. fischeri* pour celui de la toxicité aiguë. Les constantes et les taux de dégradation sont calculés selon la méthodologie présentée dans le chapitre II.3.2 page 73.



## IV.3.2 Résultats

### IV.3.2.1 Comparaison des constantes de dégradations

La Figure IV.11 compare les constantes de dégradations obtenues après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/Pers. La dégradation des composés estrogéniques et la diminution de l'activité estrogénique associée sont près de 3 fois plus rapides avec le persulfate. Comme pour le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'abattement de l'activité estrogénique est du même ordre de grandeur que celui des composés estrogéniques lors du traitement UV/pers. Dès lors, les sous-produits potentiellement formés après traitement UV/Pers ne semblent pas présenter d'activité estrogénique particulière. Par ailleurs, des expérimentations mettant uniquement en présence le persulfate et le mélange d'hormones n'ont pas montré une dégradation directe des composés par cet oxydant.



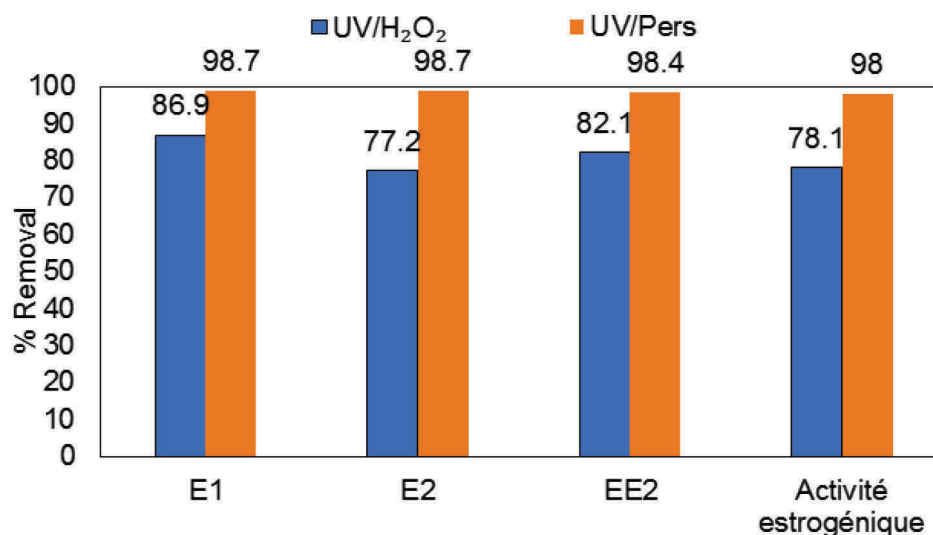
La concentration des oxydants est équimolaire (0,88 M)  
[E1]<sub>0</sub> = [E2]<sub>0</sub> = [EE2]<sub>0</sub> = 5 μM

**Figure IV.11 : comparaison des constantes de dégradation après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/Pers sur un mélange d'hormones (E1, E2 et EE2).**

### IV.3.2.2 Comparaison des taux d'abattement

A 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, les deux traitements étudiés montrent des taux d'abattement voisins de 100% pour l'activité estrogénique et les 3 hormones étudiées. Pour pouvoir comparer les deux traitements, le calcul des taux d'abattements a été réalisé à 600 mJ/cm<sup>2</sup> (Figure IV.12). A cette dose, le traitement UV/pers permet d'atteindre des taux de dégradation de près de 98%. Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quant à lui, est légèrement moins efficace avec des taux de dégradation compris entre 78% pour E2 et 87% pour E1. Néanmoins, les deux traitements permettent d'éliminer efficacement (≈ 80%) les composés estrogéniques et l'activité estrogénique associés sans former de sous-produits hautement estrogéniques.

Pour atteindre un objectif d'abattement de 80% de l'activité estrogénique, une dose UV d'environ 230 mJ/cm<sup>2</sup> est nécessaire avec le persulfate alors que près de 520 mJ/cm<sup>2</sup> sont requis pour atteindre le même taux d'abattement avec 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ces résultats font du traitement UV/Pers une alternative prometteuse pour l'élimination des estrogènes dans l'eau de STEU.



La concentration des oxydants est équimolaire (0,88 M)

[E1]<sub>0</sub> = [E2]<sub>0</sub> = [EE2]<sub>0</sub> = 5 μM

Dose UV = 600 mJ/cm<sup>2</sup>.

**Figure IV.12 : taux d'abattement des différentes hormones E1, E2 et EE2 en mélange et de l'activité estrogénique associée après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/Pers dans ET C.**

Les concentrations résiduelles en oxydant ont été mesurées pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le persulfate. Le peroxyde d'hydrogène est légèrement moins consommé (25%) que le persulfate (30%) à une dose de 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. Bien que les deux molécules soient sensibles à la photolyse UV, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> à un coefficients d'absorption molaire de 20 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 254 nm légèrement supérieur à celui d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (19,6 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) (Kwon *et al.*, 2015) Le rendement quantique (ϕ) de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> s'élève à 1,4 contre 1 pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ainsi, à équimolarité, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est moins bien photolysé que le persulfate et conduit à la production d'un plus petit nombre de radicaux. De plus, les radicaux OH• peuvent réagir plus rapidement avec le peroxyde d'hydrogène que les radicaux SO<sub>4</sub>• avec S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (Kwon *et al.*, 2015) Le fait que les radicaux SO<sub>4</sub>• soient produit en plus grand nombre et qu'ils réagissent peu avec S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> conduit alors à une meilleure dégradation des hormones par le procédé UV/Pers comparé au procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

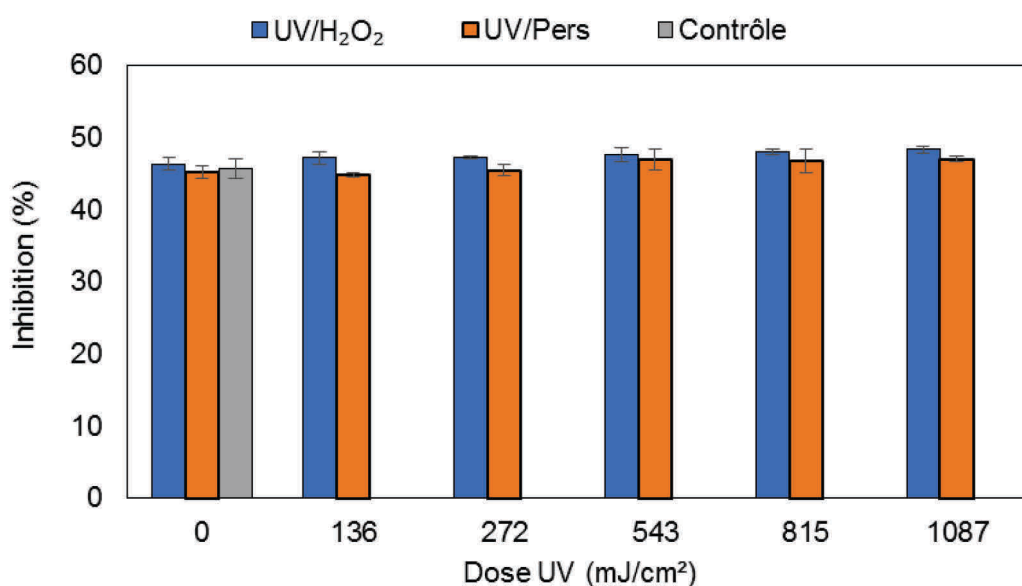
Bien qu'aucune étude n'ait étudié l'efficacité du traitement UV/Pers sur les hormones, d'autres travaux se sont intéressés à la dégradation de divers micropolluants. Par exemple, Olmez-Hanci *et al.* (2014) n'ont pas mesuré de différence de vitesse de dégradation du BPA (concentration initiale = 20 mg/L) entre traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Pers dans une eau potable (T= 92%) avec une concentration en oxydant de 2,5 mM. En revanche, Yoon *et al.* (2012) ont obtenu de meilleurs taux de dégradations du BPA dans l'eau ultrapure avec le persulfate : au bout de 6 minutes d'irradiation (lampe BP 6W) de la solution, ils obtiennent respectivement 99% et

87,4% d'abattement du BPA avec les traitements UV/Pers et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (concentration en oxydant de 2 mM). Sánchez-Polo *et al.*, (2013) mesure une vitesse de dégradation 1, 3 fois plus rapide avec UV/Per qu'avec UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ils obtiennent la meilleure vitesse de dégradation du BPA (10 mg/L) avec le procédé UV/Persulfate (500 µM) dans une eau usée, toutes matrices et tout oxydants confondus. Kwon *et al.* (2015) ont montré que le procédé UV/Persulfate dégradait plus rapidement l'ibuprofène dans l'eau distillée que le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Par exemple, à une dose en oxydant de 1 mM, la constante de dégradation pour le traitement UV/Pers est 3,4 fois plus rapide que celle du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Par contre, dans une matrice complexe (eau usée), le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus efficace. Les auteurs expliquent ce résultat notamment par une plus forte inhibition des radicaux sulfates par les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Antoniou *et al.* (2015) observe également l'influence de la matrice sur l'efficacité des procédés. En comparant la dégradation de divers micropolluants par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Pers entre une eau distillée et une eau du réseau dans un réacteur UV à flux continue, ils montrent que l'Atrazine, le 1,4-dioxane, cis-dichlorethene (DCE) le methyl tert-butyl ether (MTBE) et le dioxane sont mieux dégradés par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que par UV/Pers. Dans l'eau du réseau, le traitement est 2 à 4 fois moins efficace par rapport à l'eau distillée pour le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais 50 fois moins efficace pour le procédé UV/Persulfate.

Ces études mettent en évidence le rôle majeur de la matrice dans l'efficacité d'un POA et pourrait conduire à un choix d'oxydant différent selon les molécules à dégrader. La matrice peut soit contenir des précurseurs soit des inhibiteurs de radicaux oxygénés qui vont influencer l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/Pers. Au regard des résultats obtenus dans la présente étude pour les estrogènes, il est possible d'avancer que les hormones E1, E2 et EE2 sont mieux dégradées par UV/Pers soit parce qu'elles sont plus réactives aux radicaux SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> qu'aux radicaux OH<sup>•</sup> pour une concentration équimolaire en oxydant, soit parce que la matrice de l'étude inhibe plus les radicaux hydroxyles que les radicaux sulfates.

#### IV.3.2.3 Evaluation de la toxicité aigüe par *V. fischeri*

La toxicité aigüe des échantillons a été mesurée par le test *Vibrio fischeri* après traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,88 mM= 30 mg/L) ou UV/Pers (0,88 mM= 238,5 mg/L) après neutralisation des oxydants par du thiosulfate de sodium (Figure IV.13). Le contrôle (eau usée traitée) entraîne environ 45% d'inhibition après 30 minutes d'exposition. Les taux d'inhibition mesurés pour les différents échantillons sont similaires à celui du contrôle quel que soit le traitement. Aucun sous-produit présentant une forte toxicité vis-à-vis de *V. fischeri* n'a donc été produit. De la même façon, Olmez-Hanci *et al.* (2014) ne détectent pas de sous-produits toxiques après le traitement du BPA par UV/Pers (concentration initiale à 20 mg/L) alors que l'effluent traité par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présente une toxicité accrue pour *V. fischeri* en début de traitement (production de sous-produits toxiques eux-mêmes dégradés par la suite).



Temps de contact : 30 minutes. La concentration des oxydants est équimolaire (0,88 M). Contrôle : eau usée traitée

**Figure IV.13 : évaluation de la toxicité aiguë sur *V. Fischeri* après traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou UV/Pers dans l'eau usée traitée (ET C).**

### IV.3.3 Perspectives économiques

En présence de persulfate, la dose UV nécessaire pour abattre 80% de l'activité estrogénique initiale est près de 3 fois inférieure à celle nécessaire en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (à concentrations équimolaires en oxydant). Cependant, à équivalence molaire, la masse de persulfate de potassium est 8 fois supérieure à celle du peroxyde d'hydrogène. Le prix du kg de persulfate de potassium est près de deux fois plus élevé que celui du peroxyde d'hydrogène (Zhang *et al.*, 2016). Dès lors le coût en oxydant sera près de 2 fois plus élevé pour le traitement UV/Pers. Sur cette base, la comparaison du coût entre le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Pers est proposé. Le *Tableau IV.5* compare les coûts des deux traitements sur les bases établies dans IV-124IV.2.3.1 page 124, soit une STEU de 1100 EH pour un débit de 10 m<sup>3</sup>/h et l'abattement de 80% de l'activité estrogénique initiale. Cela implique de fournir une dose UV de 520 mJ/cm<sup>2</sup> en présence de 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de 183 mJ/cm<sup>2</sup> en présence de 240 mg/L de persulfate pour le traitement UV/Pers.

**Tableau IV.4 : coûts de fonctionnement du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Pers pour un débit de 10 m<sup>3</sup>/h (STEU de 1100 EH).**

	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/Pers
Oxydant (euros)	0,07	0,28
Electricité (euros)	0,059	0,020
Coût de maintenance (euros)	0,023	0,023
Total (euros)	0,152	0,323

Même si le traitement UV/Pers est plus efficace, le coût global estimé est environ 2 fois plus important que celui du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dès lors, l'application du traitement UV/Pers dans les petites et moyennes STEU n'est pas justifiée par rapport au traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, plus économique pour éliminer les estrogènes. Néanmoins, il serait pertinent de réaliser une analyse du cycle de vie des deux procédés afin de comparer l'ensemble des coûts et des impacts environnementaux.

## IV.4 Evaluation des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les produits pharmaceutiques

---

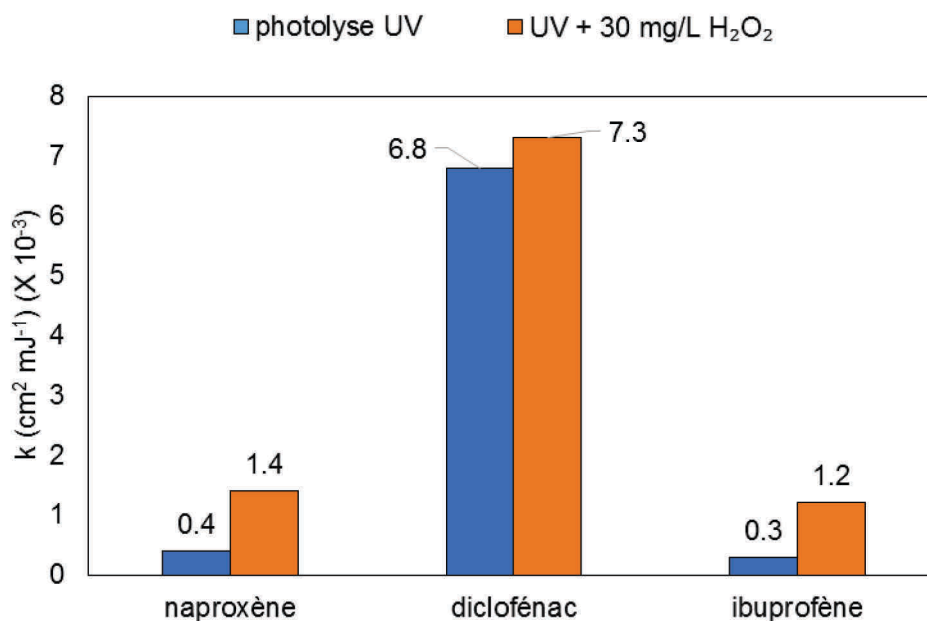
Au regard des résultats prometteurs obtenus pour les estrogènes, il est proposé de déterminer l'efficacité des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur d'autres molécules très présentes en sortie de STEU. Ainsi, la dégradation de trois produits pharmaceutiques (ibuprofène (IBU), diclofénac (DCF) et naproxène (NPX)) a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales que celle des estrogènes (mélange à 5 µM par molécule dans l'eau traitée (ET C)). Cette étude a pour but principal d'étendre les applications des traitements étudiés à ces produits pharmaceutiques. En effet, il est intéressant de vérifier si d'autres micropolluants peuvent aussi être éliminés dans le sillage du traitement des estrogènes. Ainsi, seule la dégradation chimique a été suivie après traitement UV + 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les constantes et taux de dégradations sont calculés selon la méthode exposée dans II.3.2 page 73.

---

### IV.4.1 Comparaison des constantes de dégradation

La *Figure IV.14* présente les constantes de dégradation obtenues pour les trois produits pharmaceutiques lors des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La photolyse UV n'est pas efficace pour le naproxène ni pour l'ibuprofène qui présentent de faibles constantes de dégradation. Au contraire, le diclofénac est rapidement photolysé avec une constante de dégradation de  $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$  soit 17 et 22 fois plus rapide que le naproxène et l'ibuprofène, respectivement. L'ajout de 30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère fortement la dégradation du naproxène ( $\times 3,5$ ) et de l'ibuprofène ( $\times 4$ ) par rapport à la photolyse UV. Pour le diclofénac, le gain apporté par le peroxyde d'hydrogène est de seulement 7%, cette molécule étant déjà bien dégradée par la photolyse seule.

Les paramètres photochimiques des 3 molécules (coefficients d'extinction molaires et rendements quantiques) permettent déjà d'avoir une idée de la hiérarchisation de la dégradation par traitement UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Lee *et al.*, 2016 ; Wols et Hofman-Caris, 2012). L'ordre de dégradation estimé est DCF>NPX>IBU ce qui est conforme aux résultats expérimentaux obtenus (*Figure. IV.14*).



[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 30 mg/L  
 [NPX]=[IBU]=[DCF]= 5 μM

**Figure IV.14 : constantes de dégradation obtenues après traitements UV ou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> d'un mélange de diclofénac, ibuprofène et naproxène dans une eau usée traitée (ET C).**

#### IV.4.2 Comparaison des taux de dégradation

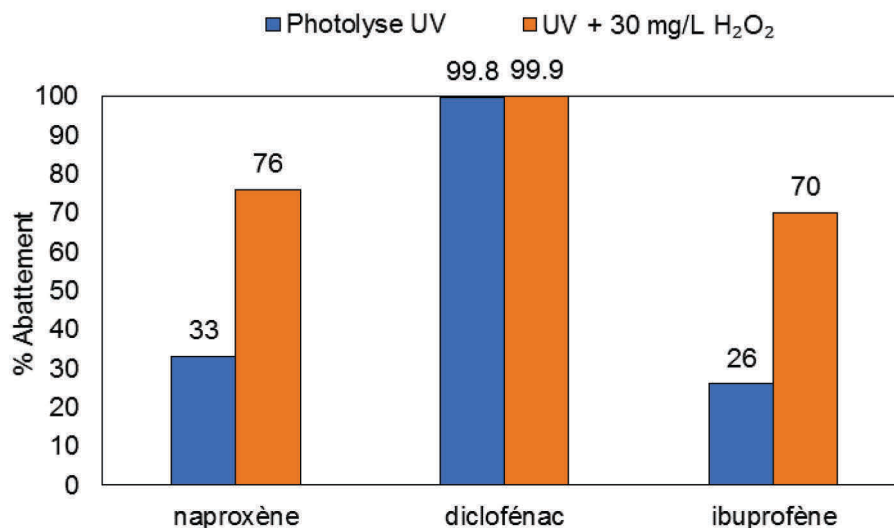
Les taux d'abattement sont calculés à une dose de 1000 mJ/cm<sup>2</sup> pour les 3 produits pharmaceutiques après traitement UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figure IV.15). Le naproxène et l'ibuprofène sont faiblement dégradés par photolyse UV avec des taux d'abattement voisins de 30% alors que le diclofénac est complètement éliminé. Kim *et al.* (2009) ont étudié la dégradation de 41 produits pharmaceutiques à des concentrations environnementales (entre 1 et 1000 ng/L). Ils obtiennent près de 20 % d'abattement pour le naproxène (< 10 ng/L) à près de 1000 mJ/cm<sup>2</sup> dans une eau usée traitée, valeur très proche de celle obtenue dans la présente étude (33 %). Le taux de dégradation du diclofénac (concentration initiale ≈ 100 ng/L) est également de 100 % à une concentration près de 15 000 fois moins importante que dans la présente étude (5 μM ≈ 1,5 mg/L). La photolyse UV est donc un traitement efficace pour certaines molécules particulièrement photosensibles comme le diclofénac mais son champ d'action reste très limité. En considérant un objectif de traitement de 80 % pour le diclofénac, une dose UV de 235 mJ/cm<sup>2</sup> serait suffisante. Or, il faudrait des doses excessivement importantes pour dégrader le naproxène et l'ibuprofène.

Après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les taux d'abattement de l'ibuprofène et du naproxène s'approchent des 80% à une dose UV de 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, quand le diclofénac est dégradé à hauteur de 100%. D'autres études rapportent une meilleure dégradation pour le naproxène alors que les quantités d'oxydant ajouté sont moindres mais les concentrations initiales de la molécule sont près de 1000 fois plus faibles. Kim *et al.* (2009) observent également un gain d'abattement pour le NPX (5 μg/L soit 230 fois moins concentré), dégradé à près de 100% dans leurs conditions

expérimentales (eau usée traitée, concentration environnementale et traitement à  $923 \text{ mJ/cm}^2 + 7,8 \text{ mg/L d'H}_2\text{O}_2$ ). Pour le naproxène ( $1 \text{ }\mu\text{g/L}$  soit 1150 fois moins concentré), Wols *et al.* (2013) observent des constantes de dégradation 3 fois plus importantes dans une eau de rivière ( $3,8.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$ ) en présence de  $10 \text{ mg/L d'H}_2\text{O}_2$  que dans la présente étude ( $1,43.10^{-3} \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$ ). Cependant la transmittance UV de l'eau est plus importante (74% contre 50% dans la présente étude)

Les concentrations de naproxène et d'ibuprofène utilisées dans la présente étude entraînent probablement un phénomène de filtre UV qui peut diminuer l'efficacité du traitement. La qualité variable des matrices utilisées (eau de STEU ou eau de rivière) peut aussi influencer l'efficacité du traitement des composés cibles en impactant la transmittance ou en agissant comme inhibiteur de radicaux hydroxyles. Le COD des eaux utilisées par Kim et al (2009) est compris entre 3,3 et 3,7 mg/L et  $\text{TUV}_{254\text{nm}}$  de l'eau atteint 85% alors que le COD est de 10,6 mg/L dans ET C ( $\text{TUV}_{254\text{nm}} = 50\%$ ). Dans l'étude de Kwon *et al.* (2015), trois matrices de composition différente en matière organique sont traitées par UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  : un effluent de STEU (COD = 4,4 mg/L), un effluent de STEU filtré par microfiltration (COD = 4,3 mg/L) et un effluent de STEU traité par osmose inverse (COD = 0,3 mg/L). Pour une concentration en oxydant de 1 mM (34 mg/l), la constante de dégradation de l'ibuprofène est similaire ( $< 0,005 \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$ ) dans l'effluent de STEU traité ou non par microfiltration (COD similaire) et augmente fortement dans l'effluent traité par osmose inverse ( $< 0,018 \text{ cm}^2.\text{mJ}^{-1}$ ).

Les objectifs de traitement (80%) sont presque atteints pour des concentrations initiales en micropolluants largement supérieur aux conditions réelles (mg/L au lieu de  $\mu\text{g/L}$ ) et dans une matrice de faible transmittance fortement concentrée en matière organique.



**Figure IV.15 : taux d'abattement calculés à  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  pour le diclofénac, l'ibuprofène et le naproxène en mélange dans une eau usée traitée (ET C) ( $5 \text{ }\mu\text{M}$  chacun).**

De la même manière que pour l'étude de la dégradation des estrogènes, il conviendrait d'évaluer la toxicité des sous-produits potentiellement générés par les traitements étudiés. En effet, différentes études ont identifié des sous-produits de dégradation, certains générant une toxicité. Rozas *et al.* (2016) ont montré que le traitement d'un mélange de produits pharmaceutiques



(diclofénac, atrazine et carbamazépine) par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) peut conduire à la formation de sous-produits toxiques (mesurés par le test sur *Daphnia Magna*) à faible dose UV (300 mJ/cm<sup>2</sup>) mais la toxicité générée diminue à plus forte dose, suggérant que les sous-produits ont eux-mêmes été dégradés. Lekkerkerker-Teunissen *et al.* (2012) mettent aussi en évidence l'apparition de sous-produits de dégradation lors du traitement d'un mélange de 4 micropolluants (atrazine, carbamazépine, diclofénac et sulfaméthoxazole). Ils ont détecté la formation d'acridine, un composé mutagène issu de la dégradation de la carbamazépine par le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (700 mJ/cm<sup>2</sup>, 10 mg/L d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Cette observation conduit à préconiser la généralisation de la surveillance des sous-produits de dégradation pour assurer l'innocuité du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## IV.5 Bilan

---

Cette étude a principalement visé à évaluer, d'un point de vue chimique et biologique, les performances des traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour éliminer les composés estrogéniques dans l'eau usée traitée issue de STEU. Différentes doses UV (0-1000 mJ/cm<sup>2</sup>) et concentrations en oxydant (0-90 mg/L) ont été testées dans des conditions réelles de débit (40 L/min) et de transmittance (50-70%). D'autre part des études complémentaires ont cherché à comparer les traitements UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Pers pour l'abattement des estrogènes et à évaluer les traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur d'autres molécules pharmaceutiques régulièrement présentes en sortie de STEU (ibuprofène, naproxène et diclofénac).

Les expérimentations préliminaires ont permis de mettre en évidence l'effet de la matière organique présente dans l'eau sur les traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La matière organique est un facteur limitant de l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> car il y a un phénomène de compétition pour les radicaux hydroxyles avec les molécules à dégrader. Néanmoins, ces expérimentations ont conduit à optimiser les doses UV et les concentrations en oxydants pour atteindre des objectifs de traitements de 80% dans les eaux usées traitées.

Une attention particulière a été apportée aux conditions expérimentales afin qu'elles se rapprochent des conditions réelles. En effet, la plupart des études exposent des résultats obtenus sur des systèmes miniatures dont les paramètres de fonctionnement restent éloignés des paramètres réels (temps de séjour, qualité de la matrice...). Les paramètres des études réalisées en conditions réelles sont, quant à eux, difficiles à maîtriser à cause des qualités variables de l'eau et de l'occurrence des micropolluants. Dès lors, un pilote en conditions semi-réelles, même s'il implique de travailler à des concentrations beaucoup plus importantes que celles réellement rencontrées dans les effluents de STEU, permet de déterminer des doses UV et des concentrations en oxydant pertinentes. Ces paramètres de traitement pourront par la suite être testés à échelle réelle et validés.

L'étude de la dégradation des micropolluants en mélange a également été privilégiée par rapport à des monocomposés car cela permet de prendre en compte les interactions entre les différents micropolluants d'une part et d'autre part entre les micropolluants et la matrice (compétitions pour les radicaux oxygénés ou l'irradiation UV).

L'ensemble des expérimentations réalisées dans cette étude montre que la photolyse UV seule présente une efficacité limitée pour éliminer les micropolluants. Le *Tableau IV.5* récapitule les abattements obtenus pour les différentes molécules en fonction des traitements appliqués. Seules les molécules très photosensibles sont à même d'être dégradées à des taux supérieurs à 80% et à des doses UV réalistes (1000 mJ/cm<sup>2</sup>). En revanche, l'ajout de peroxyde d'hydrogène à une concentration de 30 mg/L entraîne une dégradation comprise entre 70% et 100% selon les molécules, à une dose UV de 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. Les estrogènes sont dégradés trois fois plus rapidement par le procédé UV/Persulfate mais l'évaluation économique ne conclut pas à un bénéfice supplémentaire par rapport au traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le suivi de l'activité estrogénique ou de la toxicité après les différents traitements montre que, dans les conditions expérimentales de l'étude, aucun sous-produit hautement toxique ou estrogénique n'a été formé.

Le pilote a permis de déterminer les conditions nécessaires pour dégrader 80% des estrogènes dans l'eau de STEU pour deux concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 463 mJ/cm<sup>2</sup> + 50 mg/L

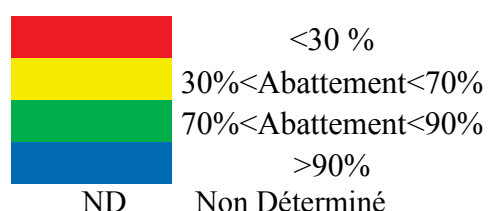
d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 520 mJ/cm<sup>2</sup> + 30 mg/L d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Au regard du coût de l'oxydant par rapport au coût électrique, il est important de réduire au maximum la consommation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans la perspective de dimensionner un réacteur à taille réelle, la combinaison impliquant la plus faible concentration en oxydant sera privilégiée. L'ensemble des résultats exposés montre que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est très efficace pour éliminer les estrogènes dans l'eau usée traitée et est économiquement intéressant pour les petites ou moyennes STEU.

**Tableau IV.5 : abattement obtenus à une dose UV de 1000 mJ/cm<sup>2</sup> dans l'eau usée traitée lors des traitements par photolyse UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Pers pour 3 hormones en mélange et 3 produits pharmaceutiques en mélange.**

Molécule ou activité étudiée	UV	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 mg/L (0,88 mM)	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 mg/L (1,47 mM)	UV/Pers 240 mg/L (0,88 mM)
E1				
E2				
EE2				
Activité estrogénique				
DCF			ND	ND
IBU			ND	ND
NPX			ND	ND

[E1]<sub>0</sub> = [E2]<sub>0</sub> = [EE2]<sub>0</sub> = 5 μM

[DCF]<sub>0</sub> = [NPX]<sub>0</sub> = [IBU]<sub>0</sub> = 5 μM





---

# **Chapitre V Mise en place, validation et suivi d'un prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à échelle réelle**

---

## V.1 Introduction

---

En France, près de 80% des stations d'épuration (STEU) ont une taille inférieure à 2000 EH. Cela représente environ 15000 installations réparties sur le territoire français et qui constituent autant de points de rejets de micropolluants organiques ou de micro-organismes potentiellement pathogènes dans le milieu. L'installation de filtres plantés de roseaux pour le traitement des eaux usées est en pleine expansion en France pour les communes de moins de 2000 EH (Kim, 2014). Ces installations sont dites rustiques, car elles fonctionnent de façon très autonome, s'intègrent facilement dans le paysage et consomment peu d'énergie. Néanmoins, à l'instar des plus grandes STEU, les filtres plantés de roseaux ne sont pas conçus pour traiter les micropolluants réfractaires (Matamoros et Salvadó, 2012 ; Papaevangelou *et al.*, 2016 ; Vymazal *et al.*, 2015). Dès lors, la mise en place d'un traitement complémentaire doit être envisagé dans l'optique d'améliorer la qualité des milieux aquatiques et de constituer des réserves en eau directement mobilisables pour les industries ou l'irrigation dans un contexte de raréfaction des ressources.

Le développement d'un système de traitement permettant de produire une eau de qualité supérieure à un coût abordable devient donc un enjeu environnemental et économique. Les essais réalisés préalablement à l'échelle pilote ont montré l'efficacité et la faisabilité économique d'un procédé de traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur des composés estrogéniques et pharmaceutiques. Ces résultats doivent désormais être validés à échelle réelle à travers le développement et la mise en place d'un prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'étude a ainsi pour objectifs :

- d'atteindre au moins 80% d'abattement pour les molécules suivies en conditions réelles
- de déterminer la qualité biologique et chimique de l'eau après traitement dans la perspective d'une réutilisation (REUT)
- de démontrer l'accessibilité économique de ce procédé de traitement à l'échelle d'une STEU dimensionnée pour moins de 2000 EH.

Ce chapitre présente dans un premier temps le site choisi et la démarche qui a conduit au dimensionnement du prototype. Le choix des polluants suivis et des méthodes d'analyses sélectionnées est ensuite justifié. La dernière partie expose les premiers résultats obtenus et permet de conclure sur le coût et l'efficacité du procédé développé pour les petites STEU.

## V.2 Choix et description du site pilote

---

Le choix du site pilote pour l'installation d'un prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s'est porté sur la station d'épuration de Vercia (39190, Jura) qui a une capacité de traitement de 1100 EH et qui met en œuvre des filtres plantés de roseaux. En effet, la mise en place d'un traitement complémentaire tel que le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pourrait permettre d'atteindre des qualités d'eaux traitées compatibles avec les exigences réglementaires du recyclage de l'eau (Arrêté du 2 août 2010) mais aussi d'anticiper de futures réglementations sur le rejet des micropolluants. La démonstration de la faisabilité technique et économique de ce système de traitement sur de petites STEU rurales est primordiale pour répondre à des objectifs de qualité d'eau supérieure. La très haute transmittance (> 75%) en sortie de STEU et la faible concentration en matière organique (COT ≈ 5 mg/L) sont particulièrement favorables pour un procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En effet, les radicaux hydroxyles formés par le procédé vont moins interagir avec la matière organique comme cela a été montré dans IV.2.1 page 107 et d'avantage réagir avec les micropolluants organiques. Par ailleurs, la STEU de Vercia est située dans une zone déficitaire en eau où des actions de préservation de l'équilibre quantitatif relatives aux prélèvements sont nécessaires (SDAGE 2016-2021<sup>6</sup>) (ANNEXE 7). Le recyclage de l'eau suscite donc l'intérêt du Syndicat intercommunal des eaux et d'assainissement (SIEA) de Beaufort-Ste-Agnès (Jura). L'un des usages possibles serait l'irrigation de cultures de maïs, très affectées par la sécheresse estivale en 2015.

---

### V.2.1 STEU de Vercia : généralités

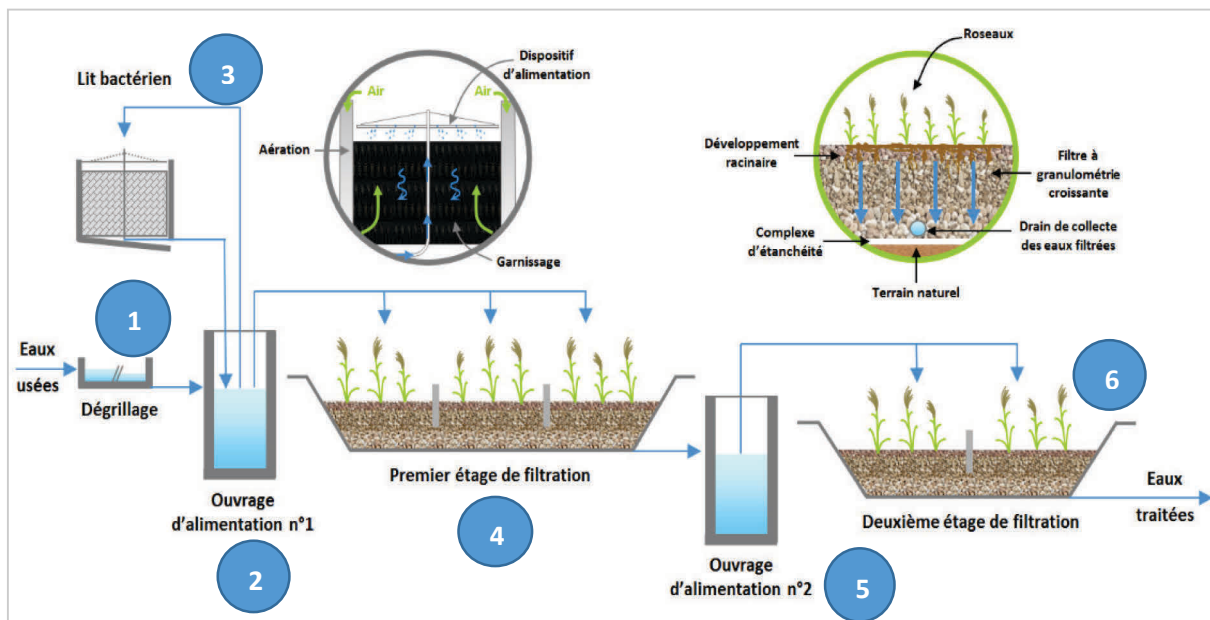
Mise en service en septembre 2004, la STEU de Vercia traite, au moyen d'un Filtre Planté de Roseaux (FPR), les eaux usées des habitants des villages de Rotalier et de Vercia (470 EH), mais aussi celles issues de l'activité générée par cinq viticulteurs. La charge liée à la viticulture peut atteindre 600 EH en période de pointe, c'est-à-dire au moment des vendanges, entre mi-septembre et mi-octobre. Cette installation utilise une technique de filtration à écoulement vertical. Les eaux usées circulent par percolation verticale à travers les filtres composés de matériaux de granulométries croissantes de haut en bas (sables sur les couches supérieures pour filtrer et galets en couches inférieures pour drainer). Une partie de la matière organique est retenue en surface, dans le système racinaire des roseaux où elle est dégradée par les micro-organismes présents. Le débit moyen annuel de la Station de Vercia est de 6 m<sup>3</sup>/h, mais peut augmenter de manière considérable (>40 m<sup>3</sup>/h) en temps de forte pluie. La filière de traitement mise en place par la société SCIRPE sur la station de Vercia répond aux objectifs réglementaires de traitement classique en matière de DBO<sub>5</sub>, DCO et MES. Un traitement complémentaire par lit bactérien (procédés AZOE NP) permet d'améliorer le traitement de l'azote et du phosphore. Cependant, comme la plupart des installations, cette STEU n'a pas été conçue pour traiter des micropolluants organiques qui sont rejetés dans le milieu naturel (ruisseau en contrebas de la STEU).

---

<sup>6</sup> Schéma Directeur D'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) Rhône Méditerranée 2016-2021

## V.2.2 Description technique de la STEU de Vercia

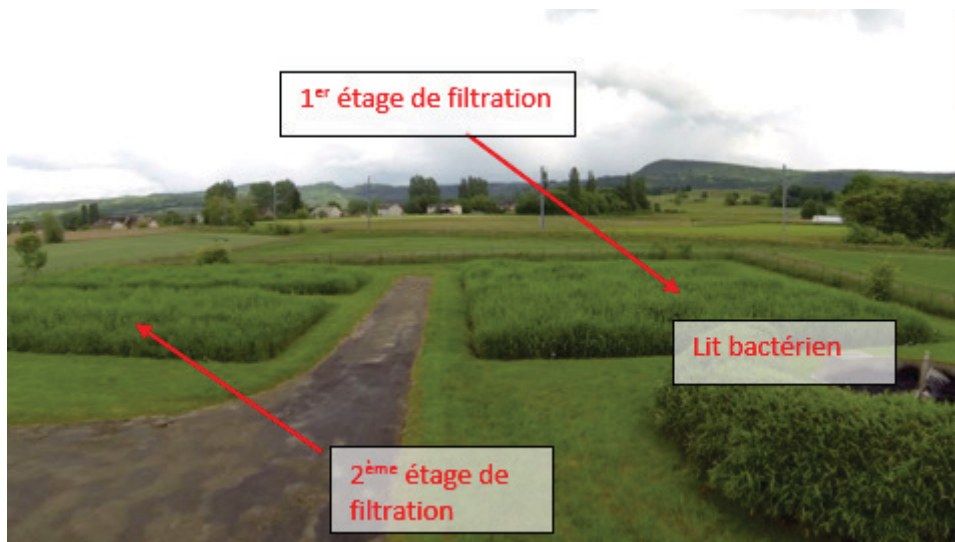
La *Figure V.1* est un schéma général de la STEU de Vercia qui montre le cheminement de l'eau, de l'entrée des eaux brutes à la sortie des eaux traitées. Un dégrilleur élimine les macro-déchets en entrée de traitement (1). L'eau est ensuite canalisée vers une première cuve de stockage (2), acheminée vers le lit bactérien (3) puis redirigée dans la cuve. Le prétraitement biologique sur lit bactérien crée les conditions oxydantes nécessaires à la nitrification/dénitrification. Lorsque la cuve est pleine, une pompe se déclenche pour alimenter le premier étage de filtration (4). L'eau y est épurée lors de son passage vertical dans les différents substrats qui forment le filtre puis elle se déverse dans une seconde cuve (5). Une seconde pompe répartit l'eau sur le second étage de filtration (6) pour affiner le traitement. La présence de cuves de stockage provoque des afflux d'eau par bâchées. La *Figure V.2* montre une vue générale de la STEU de Vercia et notamment ces deux étages de filtration.



(Source : société Scirpe Procédé AZOE®-NP)

**Figure V.1 : Schéma du procédé de traitement de la STEU de Vercia**





**Figure V.2 : vue générale de la STEU de Vercia**

Aucune STEU française de petite taille n'est actuellement équipée pour traiter les micropolluants réfractaires en sortie de traitement. La station d'épuration de Vercia constitue ainsi un site d'étude novateur pour valider l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur de petits volumes et vérifier sa fiabilité sur une période de temps étendue. Dans un premier temps, un criblage des micropolluants réfractaires présents en sortie de traitement est réalisé préalablement à l'implantation du prototype afin d'identifier les molécules présentes et de proposer le suivi de certaines d'entre elles. Un suivi microbiologique et chimique est proposé par la suite.

### V.2.3 Criblages des micropolluants

L'étude bibliographique sur l'occurrence des micropolluants ciblés (E1, E2, EE2, diclofénac, naproxène et ibuprofène) en sortie de petites STEU, et notamment des lagunes artificielles ou lits plantés de roseaux (I.4.1.2 et I.4.2.2), montre que les concentrations de ces molécules en sortie de traitement sont de l'ordre du ng/L ou du µg/L et peuvent fréquemment dépasser les Normes de Qualité Environnementale (NQE) actuelles établies au niveau européen. De plus, d'autres composés (pesticides, perturbateurs endocriniens...), dont certains Figurent sur les listes de vigilance de l'union européenne, sont aussi susceptibles d'être présents en sortie de ces petites STEU (García *et al.*, 2010 ; Rossi *et al.*, 2013). Ces molécules ont donc un impact potentiel sur le milieu aquatique et la mise en place d'un traitement complémentaire doit être envisagée (Rossi *et al.*, 2013). Dans le but de vérifier la pertinence d'installer un prototype de traitement sur le site de Vercia, trois criblages ont donc été réalisés sur les eaux usées traitées de cette STEU. Le premier criblage a privilégié le nombre de molécules recherchées (350) sur la sensibilité de détection. Il s'agit d'une analyse multicomposés où un compromis est généralement fait entre le nombre de molécules détectées et la sensibilité de détection. Dans ce cas, la limite de détection de la majorité des micropolluants ciblés est supérieure à 10 ng/L. Cette méthode n'est donc pas suffisamment sensible pour des molécules retrouvées à de plus faibles concentrations mais pouvant présenter une activité biologique néfaste pour les écosystèmes aquatiques. C'est le cas des résidus d'hormones retrouvés, dont les NQE sont comprises entre 0,035 ng/L (EE2) et 0,4

ng/L (E1 et E2). Deux autres criblages ont donc été menés pour détecter la présence ou l'absence (analyse semi-quantitative) de micropolluants en sortie de STEU de Vercia. Ils ont ciblé plus particulièrement les produits pharmaceutiques et les hormones estrogéniques. Une analyse de l'activité estrogénique totale (par test YES) a également été menée.

## V.2.4 Identification des micropolluants réfractaires en sortie

### V.2.4.1 Criblage 1 : méthode multi-composés

Le premier criblage a permis de rechercher 350 molécules dans des échantillons prélevés en sortie de la STEU de Vercia. Les micropolluants sélectionnés sont présentés en ANNEXE 6. La sélection a été réalisée en fonction des molécules les plus fréquemment détectées en sortie de STEU (Loos *et al.*, 2009; Luo *et al.*, 2014; Martin Ruel *et al.*, 2012; Víctor Matamoros and Salvadó, 2012). Le premier prélèvement ponctuel a été réalisé le 21 mai 2015 et analysé par le Laboratoire de la Drôme (LDA 26). Un volume de 2,5 litres d'eau a été échantillonné dans un contenant en verre brun et analysé dans les 48h. Ce criblage a mis en évidence la présence de trois résidus médicamenteux et de trois pesticides à des concentrations de l'ordre du µg/L. La classe et la concentration de ces molécules sont présentées dans le *Tableau IV.1*. Parmi ces molécules, le diclofénac a été détecté à une concentration de 7,7 µg/L soit une teneur près de 70 fois supérieure à la NQE actuellement envisagée par l'Europe (100 ng/L).

**Tableau V.1 : concentrations et limites de quantification des molécules détectées lors du premier criblage effectué sur l'eau prélevée en sortie de la station de Vercia en mai 2015.**

	Classe des molécules	[C] (µg/L)	LQ (µg/L)
Sel de sodium du Diclofénac	Anti-inflammatoire, liste vigilance européenne	7,721	0,01
Ibuprofène	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	1,598	0,01
Naproxène	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	0,605	0,01
Nicosulfuron	Herbicide de la famille des sulfonyle-urées	0,15	0,02
Glyphosate	Dés herbant	1,56	0,1
acide aminométhylphosphonique (AMPA)	Métabolite du glyphosate	3,9	0,1

## V.2.4.2 Criblage 2 : recherche de produits pharmaceutiques

Le second criblage a été motivé par la possibilité de pouvoir détecter la présence de 47 molécules pharmaceutiques à des concentrations plus faibles que celle proposée par le Laboratoire de la Drôme. Elle repose sur une méthodologie d'analyse développée par l'IRSTEA de Lyon. L'objectif principal était ici de vérifier la présence ou l'absence de ces molécules pharmaceutiques. En effet, la méthodologie d'analyse a été réalisée de façon semi quantitative, c'est-à-dire sans l'utilisation des étalons internes des composés cibles. Il est cependant possible de donner une concentration indicative. Ce second criblage a été réalisé en novembre 2015 sur un prélèvement ponctuel. La méthodologie de prélèvement est identique à celle utilisée pour le premier criblage (2.1.1). Ce criblage a permis de mettre en évidence la présence de 17 molécules (sur 47 recherchées). Elles sont présentées dans le *Tableau V.2.* avec leur concentrations indicatives. Les molécules les plus fréquemment trouvées au niveau européen sont également détectées en sortie de la station de Vercia. Il s'agit notamment du diclofénac, de la carbamazépine, du naproxène et de l'ibuprofène (Bueno *et al.*, 2012 ; Loos *et al.*, 2009). D'autre part, des molécules fréquemment identifiées dans l'étude AMPERE (2011) ont aussi été retrouvées. Il s'agit de bêta-bloquants ou d'agents anti-arythmiques (Sotalol, propranolol...), de pesticides (atrazine) ou d'antibiotiques (sulfaméthoxazole).

**Tableau V.2 : listes des 17 micropolluants identifiés en sortie de la STEU de Vercia (sur 47 recherchés) en Novembre 2015. Les concentrations sont indicatives**

	Classe des molécules	[C] (ng/L)
Sotalol	β bloquant (antiarythmique)	2593
Acébutalol	β bloquant (antihypertenseur)	17,4
Propranolol	β bloquant (inhibiteur le système sympathique)	9,6
Métoprolol	β bloquant (antihypertenseur)	7,9
Déséthylatrazine	sous-produit de l'atrazine	9
Atrazine*	pesticide	8,6
Simazine*	herbicide	2,7
carbamazépine	antiépileptique	1250
Carbamazépine - 10,11- époxyde	sous-produit de la carbamazépine	417
sulfaméthoxazole	antibiotique	389
kétoprofène	anti-inflammatoire	490
naproxène	anti-inflammatoire	113
oxazéпам	anxiolytique	8,6
Nordiazéпам	anxiolytique	6,1
Clarithromycine*	antibiotique	70
Diclofénac*	anti-inflammatoire	194
Bézafibrate	anti-cholestérol	358

\*Molécules appartenant aux listes prioritaires ou de surveillance de l'Europe

Lors de ce criblage, près de 36% des molécules recherchées ont été détectées. La mise en évidence d'un si grand nombre de molécules par rapport au premier criblage peut être due d'une part à la sensibilité de la méthode et d'autre part à la variabilité de l'occurrence des micropolluants entre les 2 prélèvements. Ces observations mettent donc en évidence deux points :

- La sensibilité de la méthode de détection est un facteur limitant pour suivre les micropolluants endogènes de la STEU de Vercia.
- Un nombre de prélèvements importants serait nécessaire pour permettre d'évaluer correctement la présence des micropolluants sur la STEU de Vercia.

#### V.2.4.3 Criblage 3 : Recherche des hormones estrogéniques et de l'activité estrogénique associée

L'objectif de ce 3ème criblage était de détecter spécifiquement la présence d'hormones ou d'activité estrogénique en sortie de la STEU de Vercia. En effet, les hormones E1, E2 et EE2 peuvent être retrouvées à de très faibles concentrations en sortie de traitement de STEU (Pereira *et al.*, 2011; Song *et al.*, 2009 ; Vymazal *et al.*, 2015), généralement en dessous des limites de quantification des laboratoires prestataires (< 10 ng/L). Aucune des trois hormones n'avait été détectée lors du premier criblage. Pour vérifier si ces hormones ne sont pas présentes à plus faible concentration, une méthode d'analyse semi-quantitative (UHPLC-MS-MS) qui cible 7 hormones féminines (Diethylstilbestrol (DES), Dienestrol (DIEN), Estriol (E3),  $\beta$ -Estradiol (bE2),  $\alpha$ -Estradiol (aE2),  $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2), Estrone (E1)) a été utilisée. Elle a été développée par l'IRSTEA de Lyon et est réalisée sur les échantillons de Vercia prélevés en septembre 2015 et concentrés par SPE. L'analyse par UHPLC-MS-MS, qui n'est ici que semi-quantitative du fait qu'aucun étalon interne n'a été utilisé, donne une indication de la présence ou non des hormones ciblées et une idée de leurs concentrations. Le *Tableau V.3* met en évidence la présence de 4 hormones féminines. Les trois hormones étudiées dans le pilote de laboratoire ont été retrouvées dans les eaux traitées de Vercia à des concentrations indicatives de 0,5 à 10 ng/L. Les concentrations de ces hormones sont supérieures aux NQE proposées par les instances européennes (Commission européenne, 2011).

**Tableau V.3 : concentrations et Normes de Qualité Environnementale (NQE) envisagées par les instances européennes pour les hormones détectées dans le prélèvement d'eau traitée de Vercia en février 2015**

Hormones	E1	E2	EE2	E3
Concentration (ng/L)	10	0,7	0,5	13
NQE envisagées	0,4	0,4	0,035	-

Les mêmes échantillons ont été analysés par test YES (duplicat) afin de détecter une activité estrogénique globale exprimée en équivalent estradiol (EEQ). Les résultats donnent une concentration moyenne équivalente en E2 égale à  $9,23 \pm 0,64$  ng/L. Cette concentration est cohérente par rapport aux concentrations des principaux estrogènes identifiés dans le *Tableau V.3*. En effet, le potentiel estrogénique diffère selon les hormones. Si le potentiel estrogénique d'E2 est ramené à une valeur de 1, celui d'EE2 est d'environ 1,2 et celui d'E1 de 0,1 avec le test YES

(Murk *et al.*, 2002). Pour E3, le potentiel estrogénique est environ 3000 fois plus faible qu'E2 (Jarošová *et al.*, 2014). D'autres molécules sont susceptibles d'activer le test YES mais leur potentiel estrogénique est faible par rapport à ceux des estrogènes. Par exemple, le potentiel estrogénique du bisphénol A est 100 000 fois plus faible que celui d'E2 (Murk *et al.*, 2002).

Au regard des valeurs obtenues par les approches biologique (test YES) et chimique, la présence d'hormones estrogéniques a été mise en évidence dans les eaux traitées de Vercia sur ce prélèvement. Le nombre de prélèvement effectué n'est pas suffisant pour conclure fermement sur l'occurrence des hormones sur la STEU de Vercia. Néanmoins, le suivi de l'activité estrogénique globale *via* le test YES est proposé pour vérifier l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le test YES est réalisé au sein de l'équipe ECOTOX à l'IRSTEA de Lyon.

#### V.2.4.4 Choix des micropolluants retenus pour le suivi sur le site de Vercia

Les prélèvements réalisés sur la STEU de Vercia ont mis en évidence la présence de micropolluants parmi lesquels des produits pharmaceutiques, des hormones et des pesticides. Le faible nombre d'analyses effectuées ne permet pas de tirer de conclusions précises sur l'occurrence des micropolluants en sortie de la STEU de Vercia. Néanmoins, ces analyses permettent de cibler un panel de micropolluants réfractaires dont le suivi permettra d'évaluer l'efficacité du prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec des coûts analytiques limités. Les critères de sélection sont basés d'une part sur l'occurrence des molécules détectées lors des différents criblages mais aussi sur leurs concentrations. En effet, certaines molécules dont la concentration est proche des LQ du laboratoire prestataire (LDA), ne seront pas retenues. Le coût analytique est également un critère majeur du choix final. Le diclofénac et le naproxène ont été détectés lors des criblages 1 et 2 à des concentrations de l'ordre du µg/L et sont donc intéressants à suivre. L'ibuprofène (1,6 µg/L lors du premier criblage) et la carbamazépine (1,2 µg/L lors du second criblage) ont aussi été sélectionnés au regard de leurs concentrations importantes en sortie de traitement. Les hormones estrogéniques sont en dessous des LQ du LDA mais l'activité estrogénique peut être suivie par le test YES.

Le laboratoire prestataire propose différents « package » analytiques qui ciblent à chaque fois plusieurs molécules. Le suivi des molécules sélectionnées (diclofénac, naproxène, ibuprofène, carbamazépine et sulfaméthoxazole) nécessitent deux méthodes analytiques différentes qui ciblent en tout 22 molécules. La première méthode analytique, qui cible 13 molécules, est basée sur une extraction liquide/liquide (SPE) suivie d'une analyse par GC-MS. La seconde, qui permet de suivre 10 molécules, est basée sur une extraction liquide/liquide (SPE) suivie d'une analyse par HPLC-MS. Le coût analytique et les limites de quantification proposées en analyse de routine ont été pris en compte. Les biocides (pesticides, fongicides et herbicides) n'ont pas été suivis dans cette étude car leurs concentrations lors du criblage 2 étaient inférieures aux limites de quantifications proposées par le laboratoire de la Drôme. Le coût analytique important du glyphosate et de l'AMPA a conduit à ne pas les intégrer dans la sélection.

**Tableau V.4 : liste des 22 molécules sélectionnées pour le suivi de l'efficacité du prototype sur le site de Vercia.**

Molécules	Classe des molécules	LQ (ng/L)	Méthode analytique
E1	hormone naturelle	10	SPE- GC-MS
$\alpha$ E2	hormone naturelle	10	SPE- GC-MS
$\beta$ E2	hormone naturelle	10	SPE- GC-MS
EE2	hormone synthétique	10	SPE- GC-MS
E3	hormone naturelle	10	SPE- GC-MS
acide acétylsalicylique	anti-inflammatoire	10	SPE- GC-MS
carbamazépine	antiépileptique	10	SPE- HPLC-MS
diclofénac sodium salt	anti-inflammatoire	10	SPE- GC-MS
épiandrostérone	anti-inflammatoire stéroïdien	20	SPE- GC-MS
ibuprofène	anti-inflammatoire	10	SPE- GC-MS
naproxène	anti-inflammatoire	10	SPE- GC-MS
paracétamol	anti-inflammatoire	10	SPE- HPLC-MS
propranolol hypochloride	$\beta$ bloquant	20	SPE- HPLC-MS
aténolol	$\beta$ bloquant	10	SPE- HPLC-MS
métronizadole	antibiotique	20	SPE- HPLC-MS
érythromycine	antibiotique	20	SPE- HPLC-MS
sulfaméthoxazole	antibiotique	20	SPE- HPLC-MS
triméthoprime	antibiotique	10	SPE- HPLC-MS
tylosine	antibiotique	20	SPE- HPLC-MS
roxythromicine	antibiotique	10	SPE- HPLC-MS
étiocholanolone	métabolite de la testostérone et de l'androstènedione	10	SPE- HPLC-MS
stanolone	métabolite de la testostérone	10	SPE- HPLC-MS

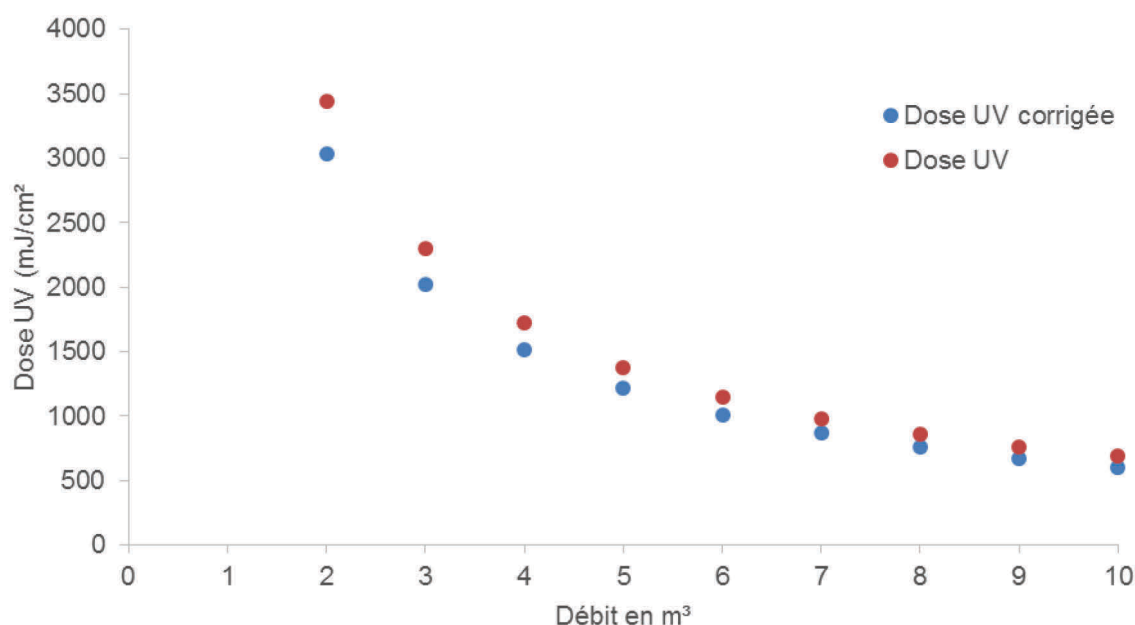
## V.2.5 Dimensionnement du prototype

Le prototype est dimensionné sur les bases de l'étude technique et économique réalisée dans IV.2.3 page 122. Les résultats sur le pilote de laboratoire avaient en effet permis d'établir qu'une dose UV supérieure à 520 mJ/cm<sup>2</sup> et une concentration en peroxyde d'hydrogène de 30 mg/L permettait d'abattre 80% des composés estrogéniques étudiés (E1, E2 et EE2). Ces paramètres ont été utilisés pour dimensionner le prototype en prenant en compte les conditions de transmittance les plus défavorables rencontrées lors des expériences sur pilote soit 50 %. Le débit moyen de la station se situe aux environs de 5-6 m<sup>3</sup>/h. Le prototype a été dimensionné pour traiter 10 m<sup>3</sup>/h. Il est conçu à partir d'un réacteur en inox existant développé par la société COMAP. Le *Tableau V.5* regroupe les principales caractéristiques du prototype.

**Tableau V.5: caractéristiques techniques du prototype UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Volume du réacteur (L)	Longueur totale du réacteur (cm)	Nombre de lampes	Puissance totale (kW)
89	162,6	14	4,55

Le choix de maintenir une lame d'eau peu épaisse entre les lampes et la paroi du réacteur a été fait pour favoriser la pénétration des UV, même dans le cas d'une très faible transmittance. La multiplication du nombre de lampes a donc été privilégiée par rapport à la puissance unitaire des lampes. Le logiciel UVCalc®2A a été utilisé pour dimensionner le réacteur. Une simulation a été conduite avec 14 lampes de 325 W. Cette configuration permet de délivrer une dose d'environ 600 mJ/cm<sup>2</sup> (dose UV corrigée) pour un débit de 10 m<sup>3</sup>/h et une transmittance de 50 % (Figure V.3). Le facteur de correction déterminé sur le pilote de laboratoire (F = 0,88) est appliqué. Il permet de prendre en compte l'hydraulique du réacteur. L'automate qui contrôle la puissance des lampes est paramétré pour que la dose UV n'excède pas 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. Cette précaution permet de limiter les coûts électriques et l'usure des lampes UV.



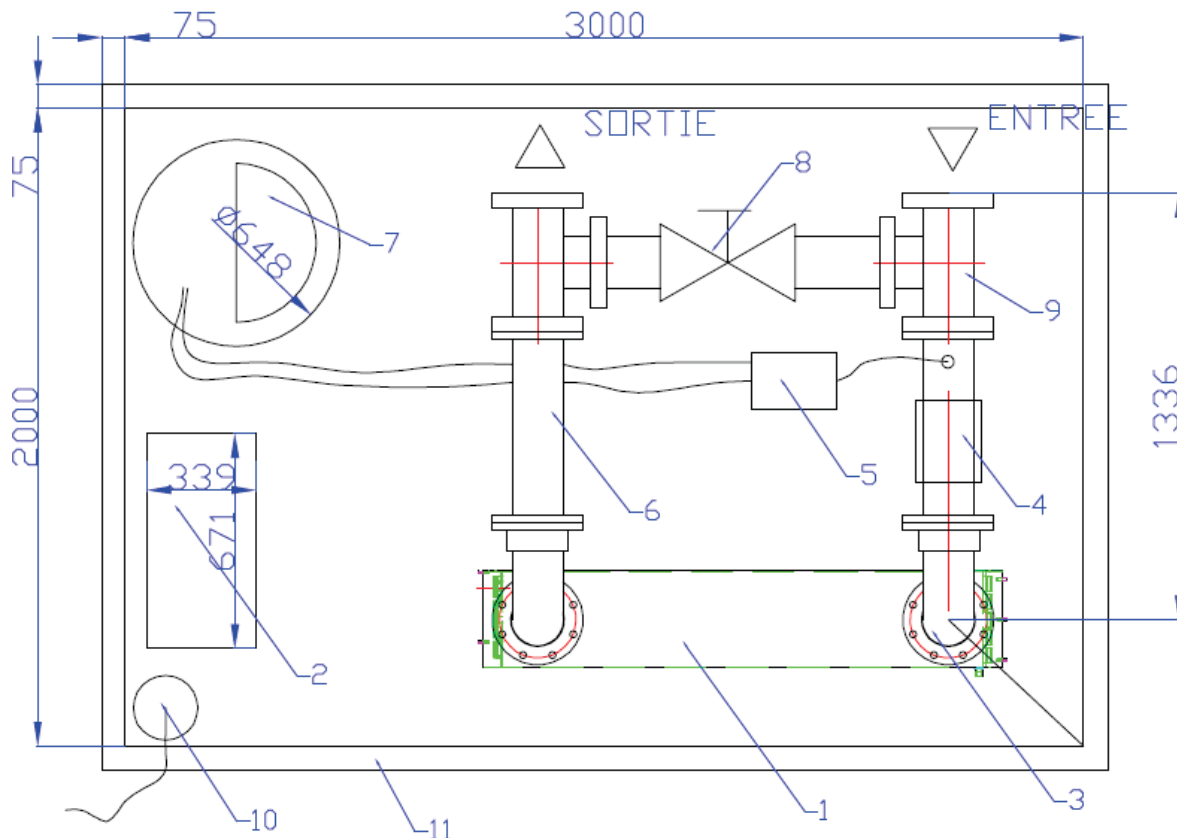
**Figure V.3 : simulation des doses UV obtenues sous le logiciel UVCalc2A avec 14 lampes de 325 W et à différents débits théoriques. Un facteur de correction de 0,88 est appliqué.**

## V.2.6 Schéma de l'installation

### V.2.6.1 Description du prototype

Le prototype a été installé en janvier 2016 sur la STEU de Vercia. Le schéma présenté dans la Figure V.4 détaille les principaux composants du système mis en place. Il se compose du réacteur UVC (1) comprenant 14 lampes UV de 325 W, alimentées par 14 ballasts. L'eau traitée issue de la STEU de Vercia arrive à l'entrée du pilote par gravité. Une pompe doseuse (5) (Grundfos) injecte le peroxyde d'hydrogène en amont du réacteur. Juste après, un mélangeur statique en ligne (4) assure l'homogénéisation de l'oxydant avant son entrée dans le réacteur. Une

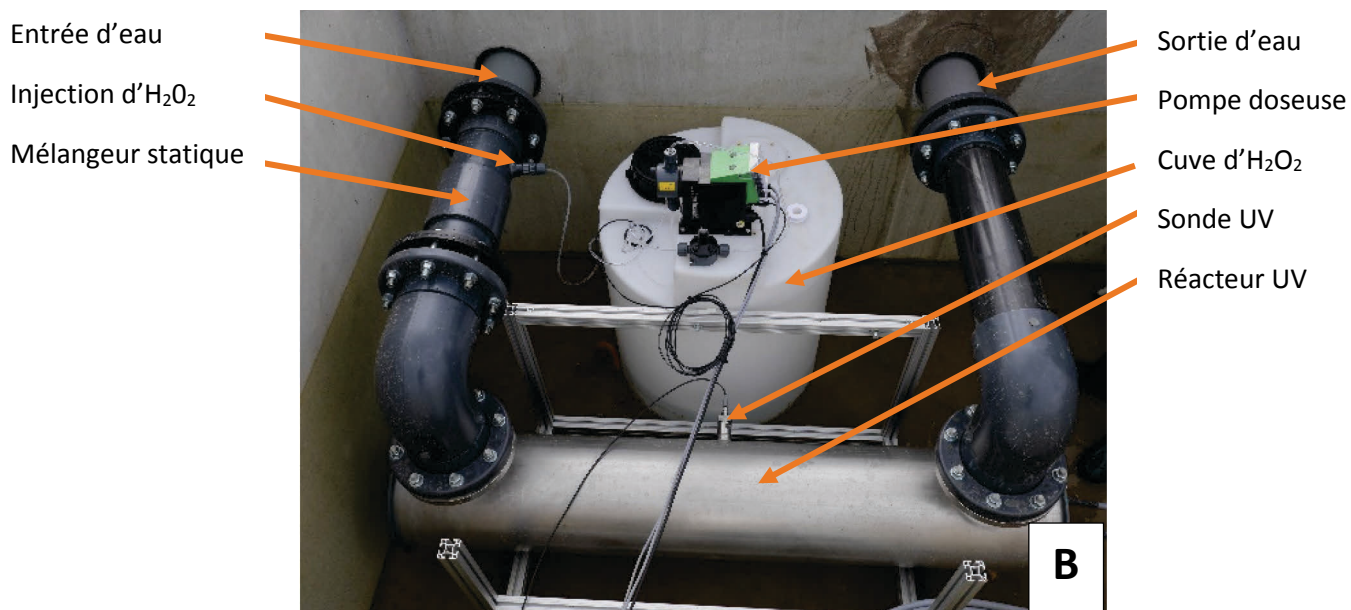
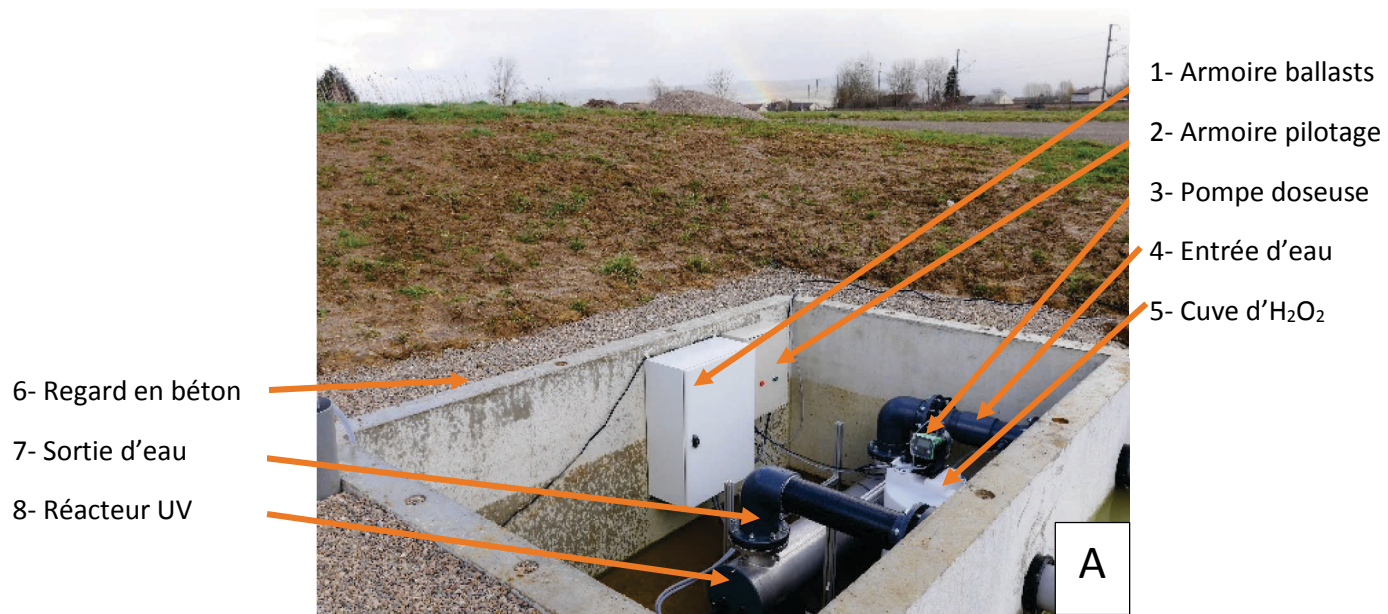
cuve de stockage de 200 L (7) assure une autonomie en peroxyde d'hydrogène d'environ 20 jours à la concentration de 15 mg/L et au débit maximal de 10 m<sup>3</sup>/h. La conformation du réacteur (entrée et sortie vers le haut) assure une mise en eau permanente. L'eau traitée est ensuite rejetée dans un canal de comptage puis dans le milieu naturel. Deux piquages de prélèvement ont été mis en place en amont de l'injection du peroxyde d'hydrogène, et en sortie du prototype. Une sonde UV biosimétrique est insérée au centre du réacteur. Elle permet de mesurer, en ce point précis, la puissance UV exprimée en W/m<sup>2</sup>. Cette donnée sera utilisée pour vérifier le bon fonctionnement des lampes.



**Figure V.4 : schéma du prototype du site de Vercia. 1 : réacteur UV ; 2 : armoire électrique pilotage ; 3 : coude PVC ; 4 : mélangeur statique ; 5 : pompe doseuse ; 6 : raccord PVC ; 7 : cuve d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; 8 : vanne by pass ; 9 : coude PVC ; 10 : pompe de relevage ; 11 : re**

Une vue d'ensemble du site d'implantation du prototype est présentée *Figure V.5*. Le prototype a été installé dans un regard en béton et branché sur le réseau à la sortie de la STEU afin que l'eau puisse s'écouler par gravité.





**Figure V.5: implantation du prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en sortie de traitement de la STEU de Vercia. A : vue générale. B : vue de dessus**

## V.2.6.2 Adaptation du traitement en fonction du débit

La particularité des systèmes de traitement par lit planté de roseaux réside dans la variation permanente du débit en sortie. En effet le système de traitement se fait par série de bâchées au moment de la mise en route des pompes. Dès lors, un système de contrôle par automate a été mis en place afin d'asservir le débit de la pompe doseuse au flux d'eau. Une concentration constante d'oxydant est ainsi maintenue dans le réacteur quel que soit le débit. Néanmoins, par temps de forte pluie, la station peut subir des débits pouvant atteindre 40 m<sup>3</sup>/h. Pour éviter une surconsommation de l'oxydant, la pompe doseuse se déconnecte au-dessus d'un débit de 15 m<sup>3</sup>/h. Inversement, en période sèche, le débit en sortie de station peut devenir inférieur à 1 m<sup>3</sup>/h. Dans ce cas, la puissance de chaque lampe est ajustée individuellement par l'automate de manière à ce que la dose UV n'excède pas 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. En cas de débit proche de zéro, les lampes sont automatiquement éteintes.

---

## V.2.7 Conditions opératoires

### V.2.7.1 Choix de la dose UV appliquée

Les expérimentations sur le pilote de laboratoire ont montré qu'une concentration en oxydant de 30 mg/L combinée à une dose UV d'environ 520 mJ/cm<sup>2</sup> était optimale pour abattre 80% de l'activité estrogénique dans des conditions de faible transmittance de l'eau (T=50%). Le coût du peroxyde d'hydrogène est le principal poste de dépense de fonctionnement du système de traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans ces conditions opératoires, il atteint près de 54% du coût du traitement (IV.2.3.2). La transmittance de l'eau de Vercia est beaucoup plus importante que celle de l'eau de la STEU de la Feysine. Sur 3 prélèvements, la moyenne atteint 78 ± 1%. A cette transmittance, la dose théorique délivrée par le réacteur UV est de l'ordre de 1500 mJ/cm<sup>2</sup> à un débit de 10 m<sup>3</sup>/h (estimation réalisée par le logiciel UVCalc2B). De ce fait, il a été choisi de réduire la dose d'oxydant de moitié pour limiter les coûts opératoires et augmenter l'autonomie du système (pour 10 m<sup>3</sup>/h et une tonne d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%, l'autonomie passe d'environ 40 jours à 80 jours). Ainsi les premières expérimentations sur le prototype ont été réalisées à une concentration de 15 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et à un débit de 10 m<sup>3</sup>/h, pour une transmittance moyenne de 78 %.

### V.2.7.2 Echantillonnage

Le temps de séjour de l'eau dans le réacteur est très court. Il varie généralement entre 30 s (Q ≈ 10 m<sup>3</sup>/h) et 1 minute (Q ≈ 6 m<sup>3</sup>/h). L'échantillonnage a été réalisé sur environ 3 minutes afin d'atteindre une période égale à 3 fois le temps de séjour maximum dans le réacteur. Les horaires des prélèvements se situent généralement entre 14h et 16h. Les contenants sont rincés 3 fois avec l'eau à prélever. Brièvement, les deux contenants en verre de 2 L sont placés au niveau des points de piquage en amont et en aval du réacteur. L'échantillonnage est réalisé en simultané. Deux grammes de thiosulfate de sodium sont ajoutés immédiatement après le prélèvement dans tous les échantillons pour neutraliser l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> résiduel (concentration finale d'1 g/L).

Les contenants sont alors placés dans une glacière. Les échantillons sont conservés à 4°C et les extractions par SPE sont effectuées dans les 48 heures. Différents volumes d'eau sont prélevés en amont et en aval du réacteur et conservés dans des flacons en verre brun en vue des analyses :

- les analyses microbiologiques et physico chimiques nécessitent un litre d'échantillon.
- les analyses des micropolluants par le laboratoire de la Drôme requièrent un volume d'1,5 L.
- le test YES exige un prélèvement d'environ 1,5 L afin de réaliser une pré-concentration par SPE

### V.2.7.3 Méthodologie de concentration par SPE :

La méthode d'extraction nécessite préalablement une filtration sur membrane d'acétate de cellulose (0,45 µm). Un litre de solution est nécessaire. Pour être certain de concentrer ce volume, 1015 mL sont systématiquement préparés. Par la suite un programme d'extraction est réalisé sur un « Autotrace SPE workstation » de Thermo Scientific en utilisant des cartouches Oasis de 6 mL et 500 mg de phase (Waters). Un volume initial exact de 1000 mL va passer à travers la cartouche qui va adsorber les molécules d'intérêt (molécules polaires). Ces dernières seront éluées par du méthanol pour finalement conduire à un volume final de 6 mL. Le solvant est alors évaporé sous azote (30 minutes à 35°C). Enfin, l'extrait est repris dans 1mL d'éthanol absolu et passé 5 minutes au bain à ultrasons pour favoriser la dissolution. Le facteur de concentration de la méthode d'extraction est donc de 1000. L'extrait peut être conservé jusqu'à 2 mois.

## V.3 Suivi des performances du réacteur

---

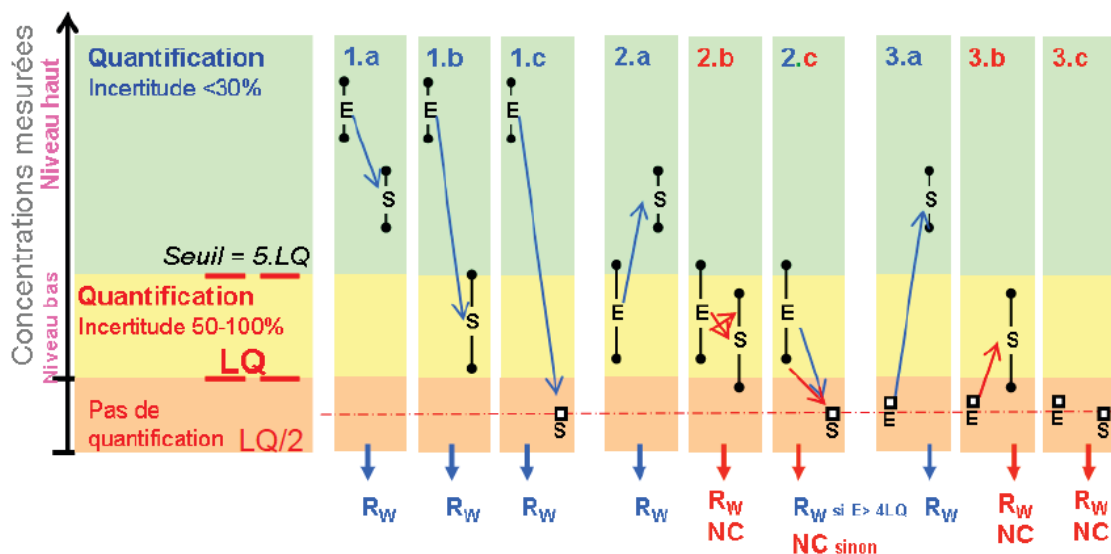
Cette partie s'intéresse à l'efficacité du traitement du prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> installé sur la STEU de Vercia. Dans un premier temps, le choix de la méthodologie de calcul des rendements d'abattement des micropolluants suivis est justifié. Dans un second temps, les performances de désinfection et d'élimination du système sont présentées. Enfin, le bilan économique de la technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est établi à partir des coûts réels calculés sur le prototype de Vercia et comparé à d'autres technologies.

---

### V.3.1 Méthodologie de calcul des rendements d'abattement

Le calcul des rendements d'abattement s'avère délicat lorsque la concentration d'une molécule en sortie de traitement est inférieure à la limite de quantification. Différentes méthodologies de calculs sont rencontrées dans la littérature. Par exemple, certains auteurs (De la Cruz *et al.*, 2013) utilisent la limite de détection (LD = LQ/3,33) de la molécule comme concentration finale. De leur côté, Kim *et al.* (2012) considère que le rendement est de 100% lorsque la concentration finale est en dessous de la limite de détection de la molécule après traitement. Dans la présente étude, le calcul des taux d'abattement des micropolluants est effectué en suivant la méthode décrite dans le projet ARMISTIQ (Besnault *et al.*, 2011). Cette méthode, qui émane de celle proposée par Choubert *et al.* (2011), adapte le calcul des taux d'abattements en fonction des incertitudes sur les mesures des concentrations. La *Figure V.5* schématise le principe de cette méthode de calcul. Sur cette Figure, la zone orange correspond à une concentration mesurée inférieure à la LQ. Dans ce cas, la concentration sera considérée comme étant égale à LQ/2. La zone jaune correspond à une concentration comprise entre LQ et 5LQ: dans ce domaine de concentrations, l'incertitude de mesure est très importante car comprise entre 50 et 100%. La zone verte correspond à une concentration au moins 5 fois supérieure à la LQ, dont l'incertitude est considérée comme acceptable. Généralement, la concentration après traitement est inférieure à la concentration initiale. Dans les cas 1.a, 1.b et 1.c, l'abattement est calculable car la concentration initiale est supérieure à 5 LQ. Dans certains cas, la concentration finale peut cependant être supérieure à la concentration initiale (formations de sous-produits par exemple). L'abattement sera négatif mais calculable (cas 2.a et 3.a). Si la concentration initiale est inférieure à 5 LQ mais est néanmoins supérieure à 4 LQ, alors l'abattement est calculable (cas 2.c). Dans tous les autres cas, l'abattement n'est pas calculable (2b, 3b et 2c). Lorsqu'il est calculable, le rendement d'abattement (R%) est calculé selon la formule :

$$R\% = ([\text{Concentration à l'entrée}] - [\text{concentration en sortie}]) / [\text{Concentration à l'entrée}]$$



NC : non-calculable ; LQ : limite de quantification ;  $R_w$  : rendement de la phase eau.

$R_w$  : rendement d'élimination des micropolluants. E : concentration d'entrée. S : concentration en sortie de traitement.

**Figure V.6 : méthodologie de calcul des abattements des micropolluants adaptés de Choubert *et al.* (2011) et utilisée dans le projet ARMISTIQ (Besnault *et al.*, 2011).**

### V.3.2 Campagnes de prélèvement réalisées

Initialement, l'étude de l'efficacité du traitement sur le site de Vercia devait se dérouler sur plusieurs mois à raison d'un prélèvement toute les deux semaines. Or, le pilote a subi des dommages consécutifs à de fortes pluies (armoires électriques inondées). Néanmoins, trois campagnes d'échantillonnage réalisées entre février et mars 2016 ont permis d'évaluer la fiabilité du prototype et de déterminer les taux d'abattement bactériens et des micropolluants cibles. Pour chaque campagne d'échantillonnage, un prélèvement en entrée du réacteur et un prélèvement en sortie sont réalisés en simultanément au niveau des points de piquage.

Le *Tableau V.6* présente les trois prélèvements réalisés et les analyses menées. Le prélèvement 1 a permis d'évaluer la capacité de désinfection du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'évaluer les effets de ce dernier sur les paramètres physico-chimiques de l'eau. Les deux prélèvements suivants (2 et 3) ont été réalisés pour suivre l'effet du traitement sur les micropolluants endogènes de la STEU de Vercia ainsi que sur l'activité estrogénique (test YES).

**Tableau V.6 : analyses réalisées pour les différents prélèvements sur le site de Vercia**

	Date	Analyses physico-chimiques	Analyses microbiologiques	Suivi des micropolluants	Test YES
Prélèvement 1 (P1)	10/02/2016	oui	oui	non	non
Prélèvement 2 (P2)	24/02/2016	non	non	oui	oui
Prélèvement 3 (P3)	16/03/2016	non	non	oui	oui

Sur le site de Vercia, la température et la puissance UV (paramètres généraux) sont mesurées au moment du prélèvement. La transmittance à 254 nm et la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avant et après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont systématiquement mesurées au laboratoire dans les 2 h qui suivent le prélèvement sur des échantillons non traités au thiosulfate de sodium. Les analyses microbiologiques et chimiques sont réalisées par le laboratoire départemental de la Drôme (LDA 26, France). Les échantillons sont conservés à 4°C et acheminés au LDA dans les 24 h.

### V.3.3 Performances du réacteur

#### V.3.3.1 Consommation de l'oxydant et suivi de la transmittance

La consommation en oxydant s'élève à 25% dans les conditions opératoires du prototype (10 m<sup>3</sup>/h, concentration initiale de 15 mg/L en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Tableau V.7). Cette valeur se situe entre celle mesurée dans l'eau du réseau (20%) et celle mesurée dans l'eau de STEU de la Feysine (30-39%) dans le chapitre IV (IV.2.1.2.3). La faible concentration en matière organique de cette eau de STEU (COT < 6 mg/l) limite probablement la réaction de l'oxydant avec la matière organique.

**Tableau V.7 : suivi de la consommation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et paramètres généraux mesurés lors des différents prélèvements.**

	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] entrée (mg/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] sortie (mg/L)	% oxydant consommé	Température de l'eau (°C)	Puissance UV (W/m <sup>2</sup> )
P1	17	13	23	9	73
P2	15	11	26	10	87
P3	15	11	26	8	87
Moyenne ± écart type	16,3 ± 0,8	11,7 ± 0,9	25 ± 1,3	9 ± 0,7	82,3 ± 6,2

Dose UV ≈ 1500 mJ/cm<sup>2</sup>

La mesure de la transmittance à 254 nm avant et après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> montre un gain moyen de 7 % sur les 3 prélèvements (Tableau V.8). La transmittance est liée à l'absorbance UV à 254 nm par la relation  $T = 10^{-A}$  où T est la transmittance et A l'Absorbance. Un gain de transmittance correspond donc à une diminution de l'absorbance UV. L'amélioration significative de la transmittance peut s'expliquer par l'oxydation de la matière organique chromogène et notamment des structures aromatiques, très sensibles aux radicaux hydroxyles (Michael-Kordatou

*et al.*, 2015). Audenaert *et al.* (2013) ont également montré que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduisait à une réduction progressive de l'absorbance UV à 254 nm (donc à une augmentation de la transmittance) en traitant une eau de STEU (COD = 7 mg/L). D'autres études font une corrélation entre l'absorbance UV et l'élimination des micropolluants. Par exemple, Altmann *et al.* (2016) ont traité 10 effluents secondaires de STEU (COD entre 9,5, et 15,3 mg/L) par charbon activé. Ils montrent qu'une diminution de 25 % de l'absorbance à 254 nm correspond à un abattement de 80% de la carbamazépine ou du métoprolol (qui absorbent fortement à 254 nm). Rosario-Ortiz *et al.* (2010) s'intéressent au traitement de 6 produits pharmaceutiques par traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans trois eaux de STEU différentes (COT compris entre 6,6 et 10,3 mg/L et transmittance à 254 nm comprise entre 55 et 72%). Ils s'observent également une bonne corrélation entre l'élimination des micropolluants ciblés et la diminution de l'absorbance UV. Le suivi en temps réel de ce paramètre avant et après traitement pourrait donc permettre de suivre l'efficacité du traitement et d'optimiser la dose d'oxydant. Il faut noter que la concentration des micropolluants est négligeable par rapport à la concentration en matière organique (composés humiques notamment). Cette dernière est donc responsable de la majorité de l'absorbance à 254 nm et peut donc masquer la dégradation des micropolluants.

**Tableau V.8 : suivi des transmittances initiales et finales (avant et après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et calcul du gain de transmittance.**

	TUV <sub>254nm</sub> initiale (A <sub>UV254nm</sub> ) Avant traitement (%)	TUV <sub>254nm</sub> finale (A <sub>UV254nm</sub> ) Après traitement (%)	Gain de TUV <sub>254nm</sub> (%)
Prélèvement 1	79±0,2 (0,102)	82±0,5 (0,086)	3,8
Prélèvement 2	76±0,2 (0,120)	82±0,1 (0,086)	7,9
Prélèvement 3	79±0,1 (0,102)	86±0,3 (0,065)	8,9
Moyenne ± écart type	78 ± 1,3 (0,108 ± 0,008)	83,3 ± 1,3 (0,079 ± 0.007)	6,9 ± 2,0

L'absorbance UV à 254 nm est indiquée entre parenthèse et est liée à la transmittance par la formule  $T=10^{-A}$ . Concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 15 mg/L. Dose UV ≈ 1500 mJ/cm.

Compte tenu des incertitudes de mesures, le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne modifie pas significativement les paramètres physico-chimiques de l'eau comme indiqué dans le *Tableau V.9*. Il n'y a notamment pas de formation de nitrites qui pourraient être issus de la photolyse des nitrates à 254 nm et qui sont connus pour constituer l'un des principaux sous-produits de désinfection UV (Zoschke *et al.*, 2012).

**Tableau V.9 : comparaison des principaux paramètres physico-chimiques avant et après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de l'eau de Vercia lors du premier prélèvement.**

Paramètres physico-chimiques		Avant traitement	Après traitement	Incertitude (%)
	pH	7,4	7,4	5
	Conductivité 25 °C	680	685	5
	Conductivité 20 °C	613	618	5
	Turbidité	0,7	0,7	20
	Carbone Organique Total (mg/L)	5,7	5,4	10
	Titre Alcalimétrique Complet (TAC) (°f)	21,4	21,6	5
	Bicarbonates (mg/L)	261	262,9	5
	Calcium (mg/L)	89,8	89,8	10
	Dureté (degrés français)	23,7	23,7	10
	Sodium (mg/L)	31	31	5
	Potassium (mg/L)	11	11	15
	Chlorure (mg/L)	50	50	10
	Nitrate mg (NO <sub>3</sub> )/ L	34	34	20
	Nitrate mg (N)/L	7,6	7,6	20
	Nitrite mg (NO <sub>2</sub> )/L	0,087	0,062	30
	Nitrite mg (N)/L	0,026	0,019	30
	Sulfates (mg/L)	21	22	5
	MES (mg/L)	< 1	< 1	20
	DCO (mg/L)	15	19	30

Concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 15 mg/L. Dose UV ≈ 1500 mJ/cm<sup>2</sup>

Analyse réalisée par le Laboratoire Départementale de la Drôme (LDA)

Le COT et la DCO sont similaires avant et après le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Or, la transmittance à 254 nm diminue (*Tableau V8*). Cette observation montre que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'aboutit pas à une minéralisation des composés organiques présents dans l'eau mais probablement à la formation de sous-produits qui absorbent peu ou pas à 254 nm.

### V.3.3.2 Performance sur l'abattement bactérien

L'efficacité du prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vis-à-vis de l'abattement de différents modèles bactériens est présentée dans le *Tableau V.10*. Sur les 5 indicateurs suivis, 4 ont des concentrations inférieures aux limites de détection après traitement. Seuls les germes totaux mesurés à 22 °C sont encore détectables. Au regard de la réglementation (arrêté du 25 juin 2014 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines), l'eau avant traitement appartiendrait aux catégories C ou D du fait que la concentration en *E. coli* est supérieure à 3,5.10<sup>4</sup> UFC/100 mL. Après traitement, le niveau de qualité A est largement atteint avec moins de 15 UFC/100 mL alors que la réglementation impose moins de 250 UFC/100 mL.



**Tableau V.10 : abatements bactériens consécutifs au traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de l'eau de Vercia.**

Micro-organismes	Concentration à l'entrée	Concentration en sortie	Abattement (log)
Germes 36°C - Totaux (*) (UFC/mL)	15500	0	> 5,19
Germes 22°C - Totaux (*) (UFC/mL)	43000	1	4,6
Coliformes Totaux (UFC/ 100 mL)	37000	0	> 5,57
<i>Escherichia coli</i> (Microplaques) (UFC/ 100 mL)	34659	< 15	> 3,4
Entérocoques (Microplaques) (UFC/ 100 mL)	16740	< 15	> 3,0

Dose UV  $\approx$  1500 mJ/cm<sup>2</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15 mg/L. Analyse réalisée par le LDA

Au regard de la qualité microbiologique de l'eau après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, celle-ci serait utilisable pour l'irrigation de cultures, d'espaces verts ou de golfs (ANNEXE 3). Elle pourrait notamment être utilisée pour l'irrigation des champs de maïs situés à proximité de la STEU de Vercia. Ce projet de recyclage de l'eau diminuerait la nécessité des prélèvements directs dans le milieu et contribuerait à garantir un approvisionnement en eau même en période de stress hydrique. Il s'inscrirait également dans la stratégie de préservation des ressources en eau du SDAGE de l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse car la STEU de Vercia se situe dans une région déficitaire en eau (ANNEXE 7).

### V.3.3.3 Performance sur l'abattement des micropolluants

#### V.3.3.3.1 *Suivi chimique*

Deux campagnes d'échantillonnage (P2 et P3) ont été analysées par le laboratoire de la Drôme (LDA, 26) pour rechercher la présence des 22 micropolluants sélectionnés pour cette étude. L'échantillon P3 ne contenait pas de molécules cibles ou ces dernières étaient en dessous des LQ du laboratoire. Ce résultat peut s'expliquer par les fortes pluies qui ont précédé le jour du prélèvement et qui ont pu conduire à un phénomène de dilution des micropolluants présents. Il est également supposé qu'il existe une forte variabilité de la concentration des micropolluants ciblés d'un prélèvement à l'autre. Aucun abattement n'a donc pu être calculé. Seul P2 contenait des micropolluants cibles en entrée de traitement. Seulement 3 molécules ont été détectées parmi les 22 recherchées : il s'agit du diclofénac, de la carbamazépine et de la roxythromicine. L'ibuprofène ou le naproxène, pourtant détectés lors du criblage des micropolluants à des concentrations de l'ordre du µg/L, n'ont pas été retrouvés lors de ce prélèvement. La période des prélèvements était particulièrement pluvieuse avec des précipitations occasionnellement fortes. La STEU de Vercia a parfois enregistré des débits de 40 m<sup>3</sup>/h. Même si les prélèvements ont été réalisés à un débit de 10 m<sup>3</sup>/h, la dilution des effluents peut expliquer la faible détection des molécules cibles, probablement présentes à des concentrations en dessous des limites de quantification (LQ). Le diclofénac est la molécule la plus fréquemment détectée sur tous les prélèvements réalisés sur la STEU de Vercia (criblage + suivi du pilote). Seul P3 ne présentait pas de diclofénac. Sa fréquence de détection et ses impacts potentiels sur l'environnement en font une molécule à surveiller

particulièrement. La roxythromicine, utilisée comme antibiotique, n'avait pas été détectée lors des premiers prélèvements réalisés en sortie de traitement de la STEU de Vercia pour le criblage des micropolluants. Toutefois, d'après la littérature, elle est fréquemment détectée en sortie de STEU (Martin Ruel *et al.*, 2012; McArdell *et al.*, 2003; Tewari *et al.*, 2013). La carbamazépine est un anti-épileptique largement retrouvé en sortie de STEU (Cleuvers, 2003; Loos *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2008) et fait partie des 5 molécules sentinelles suisses. En effet, cette molécule est particulièrement récalcitrante aux traitements actuels et est suspectée d'être toxique pour certains organismes aquatiques. Donner *et al.*, (2013) ont démontré sa toxicité vis-à-vis de *V. fisheri*. Cette molécule perturbe également le métabolisme de certains organismes aquatiques tels que les mollusques (Almeida *et al.*, 2015) ou les larves aquatiques (chironomides) (Heye *et al.*, 2016).

Les concentrations des 3 molécules quantifiées avant et après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont présentées dans le *Tableau V.11*. Un rendement d'abattement « consolidé » est également calculé. Dans le cas de ce prélèvement, les molécules détectées ont toutes une concentration initiale supérieure à 5 fois leur LQ. Elles ne sont plus détectées en sortie de traitement (cas 1.c sur la *Figure V.6*). La concentration résiduelle après traitement a donc été considérée égale à LQ/2 pour déterminer les rendements d'élimination. L'abattement de chacune de ces trois molécules est supérieur à 90%. Le diclofénac et la carbamazépine sont dégradés à hauteur de 98%. L'objectif de traitement de 80 % des molécules détectées avant traitement, en référence à la loi Suisse de 2016, est largement atteint. Le diclofénac était très bien éliminé dans le pilote de laboratoire par traitement UV seul et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (≈99% à 1000 mJ/cm<sup>2</sup> avec ou sans d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 mg/L)) (IV.4.2 page 134). Sur la STEU de Vercia, un taux d'abattement similaire est obtenu avec une dose en oxydant de 15 mg/L mais le traitement UV seul n'a pas été étudié. A noter que la concentration en diclofénac en sortie de la STEU de Vercia est plus de 5000 fois inférieure à celle testée dans le pilote de laboratoire (1,3mg/L).

**Tableau V.11 : concentration des molécules détectées lors du prélèvement P2 avant et après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (≈1000 mJ/cm<sup>2</sup>, 15 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et abattements calculés.**

Molécules	[entrée] (µg/L)	[sortie] (µg/L)	Abattement (%)	LQ (µg/L)
diclofénac	0,254	<LQ	98	0,01
carbamazépine	0,311	<LQ	98,4	0,01
roxythromicine	0,049	<LQ	89,8	0,01

LQ= limite de quantification

Les présents résultats tirés d'un seul échantillon exploitable devront être consolidés par d'autres prélèvements sur site. Un plus grand nombre de prélèvements permettrait probablement de mettre en évidence une variabilité des micropolluants présents dans l'eau traitée de Vercia en fonction des conditions météorologiques ou des saisons (Lindqvist *et al.*, 2005; Matamoros et Salvadó, 2012; Vieno *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2008). Néanmoins la multiplication des prélèvements et analyses nécessite un budget important. Or, d'autres méthodes de suivis existent telles que les échantillonneurs passifs (Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)). Ces derniers pourraient permettre de suivre l'émission des micropolluants sur plusieurs semaines en limitant le nombre de prélèvements et d'analyses tout en proposant l'identification des molécules. Les POCIS sont dotés d'une membrane protégeant une phase qui adsorbe les composés polaires présents dans l'eau sur une période de 10 à 15 jours. Ces échantillonneurs accumulent

ainsi les molécules présentes à de très faibles concentrations dans l'effluent, dans le but qu'après extraction, les concentrations mesurées se trouvent être supérieures aux limites de quantifications, favorisant ainsi l'obtention de rendements consolidés (Morin *et al.*, 2013). Ces méthodes pourront être envisagées pour un suivi ultérieur du pilote de Vercia. Les POCIS pourraient également permettre de valider des méthodes indirectes de suivi telles que la mesure de l'absorbance ou de la transmittance à 254 nm pour contrôler l'efficacité du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à moindre coût puisque plusieurs auteurs ont signalé des corrélations entre l'accroissement de la transmittance et l'élimination des micropolluants (Altmann *et al.*, 2016; Gerrity *et al.*, 2012).

Cette étude montre l'aptitude du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à éliminer des molécules ciblées qui présentent une probable toxicité pour l'environnement. Cependant, le suivi des molécules par analyses chimiques est insuffisant car les hormones n'ont pas pu être quantifiées lors des prélèvements. D'une part, les limites de quantification des méthodes analytiques sont souvent supérieures aux concentrations auxquelles certaines hormones peuvent perturber certains organismes aquatiques (< 10 ng/L). D'autre part, les analyses chimiques ne permettent pas de vérifier l'élimination de l'activité biologique induite par les hormones elles-mêmes ou tout autre micropolluant capable de se lier aux récepteurs estrogéniques (ex : bisphénol A). Les sous-produits potentiellement formés par le traitement ne peuvent pas non plus être suivis. La mise en place de tests toxicologiques ou écotoxicologiques est donc indispensable pour vérifier l'innocuité de l'eau traitée et notamment des sous-produits. Dans cette étude, le suivi de l'activité estrogénique par le test YES a été privilégié au regard des impacts néfastes des hormones féminines qui ont été mis en évidence dans de nombreuses études. De plus, il s'agit également de vérifier les résultats obtenus sur le pilote de laboratoire qui montraient un bon abattement de l'activité estrogénique et chimique (> 80%) générée par un mélange d'hormone (E1, E2 et EE2 à 5 µM) après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 mg/l d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 520 mJ/cm<sup>2</sup>).

#### V.3.3.3.2 *Suivi de l'activité estrogénique*

Dans les eaux usées traitées de STEU, les concentrations en hormones ou composés estrogéniques sont généralement inférieures à 10 ng/L et donc difficilement détectables par analyses chimiques (Pereira *et al.*, 2011). Le test YES permet de pallier à cela car il répond à toute molécule capable de se lier au récepteur estrogénique  $\alpha$  humain. P1 n'apparaît pas car aucune activité estrogénique n'a été détectée sur cet échantillon. La concentration équivalente en E2 s'élève à  $8,2 \pm 0,1$  ng/L pour P2 et  $6,8 \pm 0,3$  ng/L pour P3. Une faible variabilité a été mesurée entre duplicat, démontrant la reproductibilité du test YES. Ces valeurs sont proches de celle obtenue lors du premier criblage réalisé en février 2015 (9,23 ng/L). Une activité estrogénique est donc mise en évidence alors que les analyses chimiques n'avaient pas permis de quantifier d'hormones. Cependant, il n'est pas possible à ce stade de déterminer quelles molécules sont responsables de cette activité. Après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15 mg/l ; dose UV  $\approx$  1000 mJ/cm<sup>2</sup>), plus aucune activité estrogénique n'est détectée par le test YES. Les composés responsables de l'activité estrogénique ont donc probablement été éliminés (au moins suffisamment pour n'engendrer aucune activité) sans que des sous-produits actifs n'aient été formés. Le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet donc d'améliorer la qualité de rejet vers le milieu récepteur. Ces résultats confirment l'efficacité du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'élimination des composés estrogéniques mis en évidence dans le chapitre IV.2.2.2.1 (page IV-119).

---

## V.3.4 Evaluation économique de l'installation

### V.3.4.1 Démarche

Les premiers résultats obtenus depuis la mise en service du prototype de traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la STEU de Vercia ont démontré son utilité. Cette expérience *in situ* est maintenant exploitée pour évaluer la viabilité économique du procédé de traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'objectif est de déterminer les coûts réels d'une installation dimensionnée pour cette taille de STEU et de démontrer la pertinence économique du traitement des micropolluants sur les petites STEU. En effet, la plupart des estimations économiques sont réalisées à partir de données obtenues sur des pilotes de laboratoire, extrapolées pour des systèmes à échelle réelle. Les coûts sont généralement exprimés en €/m<sup>3</sup> d'eau traitée. La conformation des réacteurs et les coûts associés sont peu décrits. Par exemple, De la Cruz *et al.* (2013) ont déterminé les conditions optimales pour dégrader 80% des cinq molécules ciblées par la nouvelle loi suisse (carbamazépine, diclofénac, sulfaméthoxazole, benzotriazole et mécoprop) : un temps de séjour de 10 secondes et une dose de 50 mg/L sont considérés comme l'une des combinaisons les plus économiques pour atteindre cet objectif sur leur pilote (avec 5 lampes de 150 W pour un débit de 14 m<sup>3</sup>/h). Or, pour traiter le débit total de la station étudiée (4600 m<sup>3</sup>/h soit un débit 329 fois plus grand que le pilote), un réacteur de 12,7 m<sup>3</sup> et 230 kg/h d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seraient nécessaires. En extrapolant le nombre de lampes à partir du pilote, il faudrait 1645 lampes. Cette extrapolation est donc impossible au regard du nombre de lampes nécessaires et de la taille de la chambre inox. D'autres études prennent en compte le coût d'investissement et le coût de fonctionnement mais se basent sur des temps de séjour très longs. Ainsi, dans l'étude ARMISTIQ (Besnault *et al.*, 2011), le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est étudié sur un pilote avec un temps de séjour de 10 min. Une telle durée de traitement impliquerait une recirculation de l'eau et la mise en place de cuves de stockage. Les coûts engendrés seraient alors supérieurs. Dans le cadre de cette étude, les coûts globaux de mise en place et d'entretien du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été pris en compte à travers les coûts d'investissement et les coûts de fonctionnement.

### V.3.4.2 Coûts d'investissement

Les coûts d'investissement correspondent au montant financier total nécessaire pour mettre en service le prototype. Il comprend les coûts :

- de construction,
- d'équipement,
- de montage.

Il ne prend pas en compte les coûts de mise au point, difficiles à estimer à ce stade de l'étude, ni le génie civil nécessaire pour implanter le système qui est variable d'une station à l'autre. Dans le cas de Vercia environ 5000 euros ont été investis pour construire le regard en béton qui accueille le prototype. Un amortissement de l'investissement sur 8 ans est proposé car c'est la durée de vie estimée du système de traitement (basé sur la durée de vie du réacteur UV COMAP).

### V.3.4.3 Coûts de fonctionnement

Il comprend l'ensemble des frais nécessaires au bon fonctionnement du prototype ainsi qu'à son entretien. Il s'agit principalement des coûts :

- énergétiques (électricité pour faire fonctionner 14 lampes UV (325 W) et une pompe doseuse (24 W) :  $0,14 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}$ : (EDF, 2016),
- du réactif ( $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% acheté chez Alba : 400 litres à 1400 € soit 3,5 €/L). A un débit maximal de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  et à raison de  $15 \text{ mg/L}$  d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , la consommation en oxydant s'élève à  $0,5 \text{ L/h}$  soit 33 jours d'autonomie. Le prix comprend la livraison du réactif.
- de remplacement des lampes et quartz sur la base d'un renouvellement complet tous les 1,5 ans environ (150 €/unité),
- de la main d'œuvre sur la base de deux jours par an (500 €/jours).

### V.3.4.4 Résultat de l'étude économique

Le calcul du coût global du traitement UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  est basé sur un dimensionnement du réacteur pour la STEU de Vercia (1100 EH) soit :

- un débit de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ ,
- une concentration en oxydant de  $15 \text{ mg/L}$  soit une consommation de  $0,05 \text{ L/m}^3$  d'une solution initiale à 30% à un débit de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$
- une durée de vie des lampes de 12 000 h soit un remplacement tous les 1,4 ans
- une transmittance moyenne de 78 %.

*Tableau V.12* : bilan des coûts d'investissement et d'exploitation du traitement UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  de la STEU de Vercia (1100 EH) exprimés en euros par mètre cube d'eau traitée.

Puissance totale requise	Coût électrique	Coûts d'investissement	$\text{H}_2\text{O}_2$	Maintenance	Coût total
(Wh)	(€/m <sup>3</sup> )	(€/m <sup>3</sup> )	€/m <sup>3</sup>	(€/m <sup>3</sup> )	(€/m <sup>3</sup> )
4,574	0,064	0,033	0,175	0,028	0,3

Débit =  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ , concentration  $\text{H}_2\text{O}_2 = 15 \text{ mg/L}$ . L'amortissement est calculé sur 8 ans.

Maintenance= remplacement matériel + main d'œuvre

Le coût global s'élève à environ  $0,3 \text{ €/m}^3$ . Sur une année, cette valeur correspond à un coût global de 24 euros par habitant (sur la base de 1100 EH pour Vercia). Les coûts réels ont été pris en compte dans cette étude. Le prix de l'oxydant est particulièrement élevé à cause des faibles volumes utilisés pour ce prototype. En considérant des volumes plus importants, les coûts d' $\text{H}_2\text{O}_2$  peuvent être divisés au minimum par deux (1400 euros pour 1 tonne d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% soit 1,6 €/L). D'autre part, d'importantes économies pourraient être réalisées sur les coûts du matériel (pompe doseuse, fabrication de la chambre UV...) dans le cas d'une fabrication en série et d'une négociation des prix avec les fournisseurs. L'objectif de réduire les coûts globaux en dessous de  $0,2 \text{ €/m}^3$  serait envisageable pour les petites et moyennes STEU.

Cette étude est une des premières à s'intéresser au coût d'un traitement avancé des micropolluants destiné aux petites STEU. Le *Tableau V.13* présente les données de différentes études économiques réalisées sur des procédés de traitement avancé pour éliminer les micropolluants. Sans réglementation actuelle, les objectifs de traitement varient d'une étude à l'autre et influencent donc les coûts associés. Néanmoins, les coûts globaux de la technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculés sur la STEU de Vercia se rapprochent de ceux obtenus pour de plus grandes installations ou avec d'autres procédés de traitement avancé comme l'ozonation ou le charbon actif. Il faut souligner que l'inconvénient du charbon actif réside dans la production d'un déchet qu'il faut traiter par la suite.

Tableau V.13 : comparaison des coûts de traitement des micropolluants par différents traitements avancés.

Taille STEU	Traitement avancé	Concentration oxydant	Dose UV	Abattement	€/m <sup>3</sup>	Références
1100 EH	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15 mg/L	1500 mJ/cm <sup>2</sup>	> 90% carbamazépine, diclofénac, roxythromicine + activité estrogénique	0,28 INV+EXP	Cette étude
60000 EH	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	795 mJ/cm <sup>2</sup>	> 90% pour 50 % des 20 molécules détectées dans l'étude	0,136 INV+EXP	Projet ARMISTIQ (Besnault <i>et al.</i> , 2011)
200 000 EH	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 mg/L	ND	> 80% pour les 5 substances sentinelles suisses	0,130 EXP	De la Cruz <i>et al.</i> (2013)
60000 EH	Ozonation	5 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	-	> 90% pour 50 % des molécules détectées dans l'étude	0,121 INV+EXP	Projet ARMISTIQ (Besnault <i>et al.</i> , 2011)
20000 EH	Ozonation + filtration sur sable	7,7 g O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	-	> 80% pour les 5 substances sentinelles suisses	0,22 INV+EXP	Mulder <i>et al.</i> (2015)
20000 EH	Charbon actif + filtration sur sable	10 g/m <sup>3</sup>	-	> 80% pour les 5 substances sentinelles suisses	0,26 INV+EXP	Mulder <i>et al.</i> (2015)
20000 EH	Charbon actif	10 g/m <sup>3</sup>	-	> 80% pour les 5 substances sentinelles suisses	0,29 INV+EXP	Mulder <i>et al.</i> (2015)

INV : coûts d'investissement ; EXP : coûts d'exploitation

## V.4 Conclusion

---

La STEU de Vercia, à l'instar de la plupart des installations de traitement en France, rejette différents micropolluants dans ces eaux de sortie. La mise en place d'un traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> constitue une première en France pour cette taille de STEU. Les 3 premiers prélèvements réalisés depuis la mise en œuvre du prototype ont permis de mettre en évidence l'efficacité du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour l'abattement des modèles bactériens suivis, de certaines molécules chimiques détectées ainsi que de l'activité estrogénique globale. L'ensemble des molécules détectées en entrée ont été éliminées à plus de 90%. De plus, l'activité estrogénique endogène mesurée par test YES sur deux des trois échantillons a été abattue après traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La qualité physico-chimique et bactériologique des eaux traitées est compatible avec leur réutilisation pour les usages nécessitant une qualité d'eau de catégorie A (irrigation des légumes, arrosages espaces verts et golf...). Néanmoins, un plus grand nombre de prélèvements est nécessaire pour consolider ces premières observations. La mise en place d'échantillonneurs passifs ou le suivi de l'absorbance à 254 nm en temps réel sont des pistes à explorer pour renforcer le suivi de l'efficacité du prototype. L'étude économique démontre la faisabilité de l'implantation de ce type de traitement sur de petites installations. Le coût n'est pas excessif par rapport à ceux rapportés dans le cas de plus grandes STEU ou d'autres technologies de traitement telles que l'ozonation et le charbon actif, actuellement utilisées en Suisse.



---

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Les émissions de polluants issus des activités humaines associées aux changements climatiques globaux augmentent les pressions sur le milieu aquatique et contribuent à déstabiliser les écosystèmes. Les autorités européennes pointent régulièrement les lacunes de la France dans son objectif de restaurer la qualité biologique et chimique des eaux de surfaces et des eaux souterraines. D'autre part, les ressources disponibles diminuent. Les nouveaux schémas directeurs d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) mis en place sur la période 2016-2021 par les agences de l'eau multiplient les actions pour parer au déficit en eau de certains territoires. Pour répondre à ces problématiques, l'amélioration du traitement en sortie de station d'épuration et la réutilisation des eaux usées traitées constituent des solutions attrayantes. Elles permettent non seulement de réduire les rejets de polluants dans l'environnement mais également de limiter les prélèvements d'eau douce tout en valorisant économiquement les eaux traitées en STEU. La qualité de l'eau doit alors être compatible avec la réglementation actuelle mais aussi prendre en compte les nouvelles formes de pollution. Les micropolluants, qui constituent une menace potentielle pour l'environnement et la santé humaine, représentent un nouveau challenge de traitement pour les STEU de toutes tailles.

Cette thèse a pour objectif de contribuer à l'amélioration du traitement des eaux usées en sortie des petites et moyennes STEU. Deux raisons principales justifient de cibler ces types d'installations. Tout d'abord, elles constituent près de 90% des STEU en France réparties sur l'ensemble du territoire et sont donc autant de points de dissémination des polluants non traités. Elles pourraient alors devenir des réserves locales d'eau usées traitées valorisables pour différents usages (irrigation, eau industrielles...). La seconde raison est que les systèmes de traitement destinés aux grandes installations sont difficilement adaptables aux petites structures pour des raisons de coûts.

La recherche d'une technologie fiable, robuste et nécessitant peu de maintenance a conduit à choisir un procédé d'oxydation avancée combinant le rayonnement UVC et le peroxyde d'hydrogène. Le procédé de traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a tout d'abord été testé pour améliorer la désinfection des eaux en sortie de STEU puis, par la suite, pour éliminer des micropolluants réfractaires. Cette démarche a conduit à élaborer et à valider un pilote de laboratoire permettant d'évaluer la technologie dans des conditions proches de la réalité, à savoir un débit en flux continu et des matrices réelles (eau du réseau et eaux usées traitées provenant d'une STEU). L'étude de la dégradation des micropolluants en mélange a été privilégiée par rapport à une étude sur des monocomposés afin de prendre en compte les interactions molécules-molécules et molécules-matrices (fort contenu en matière organique)

Cette phase de l'étude a abouti à la conception d'un prototype à échelle réelle, dont les performances vis-à-vis de la désinfection et de l'élimination des micropolluants résiduels détectés sur le site d'implantation (STEU de Vercia, Jura, 1100 EH ) ont été suivies pendant plusieurs semaines.

### *Technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et désinfection*

L'évaluation du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vis-à-vis de la désinfection a été réalisée sur une eau de STEU en suivant son impact sur des modèles bactériens endogènes (*E. coli*, Coliformes totaux et streptocoques). Des doses UV de 10 et 40 mJ/cm<sup>2</sup> et deux concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 et 100 mg/L) ont été testées par des méthodes conventionnelles sur milieux de culture et par ATPmétrie. En absence de peroxyde d'hydrogène, l'augmentation de la dose UV favorise l'inactivation bactérienne mais n'accroît pas la mortalité des bactéries. Par contre, les analyses par ATPmétrie mettent en évidence que l'ajout de peroxyde d'hydrogène engendre une désinfection quasiment totale (>90%) des échantillons aux deux doses UV étudiées. Cette méthode de mesure peut se substituer à la culture sur milieu pour étudier l'efficacité d'une désinfection puisqu'elle donne accès aux taux de mortalité bactérienne. Le marquage par backlight est peu adapté au suivi de l'efficacité de désinfection sur les bactéries endogènes de l'eau car il est difficile à mettre en place et la coloration des bactéries est parfois difficile à discerner.

Les traitements UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permettent d'obtenir une qualité d'eau de catégorie A selon la réglementation française en vigueur pour le recyclage de l'eau. De plus, l'association de l'UV et du peroxyde d'hydrogène entraîne une lyse des cellules bactériennes qui empêche toute possibilité de réactivation cellulaire (photoréactivation ou « dark repair »). Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est donc capable de fournir des eaux de haute qualité qui pourraient par exemple servir à la recharge des nappes phréatiques. Bien qu'interdite en France à l'heure actuelle, la recharge des nappes phréatiques avec des eaux recyclées pourrait devenir courante dans les prochaines années. Cette pratique est d'ores et déjà mise en place aux Etats Unis. En France, elle serait notamment susceptible de contribuer à lutter contre l'infiltration de sels dans les aquifères littoraux (Casanova *et al.*, 2008).

### *Technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et micropolluants*

Un panel de micropolluants réfractaires au traitement en STEU et présentant une occurrence et une activité biologique potentiellement néfaste pour l'environnement ou la santé humaine a été sélectionné pour évaluer le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette étude a, dans un premier temps, mis en évidence l'impact de la qualité de l'eau sur la dégradation des estrogènes (E1, E2 et EE2) et défini des paramètres de traitement économiquement acceptables pour de petites STEU (dose UV < 1000 mJ/cm<sup>2</sup> et dose en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < 50 mg/L). A partir de ces données, une seconde phase d'étude a permis de montrer que le procédé étudié permet d'abattre les composés estrogéniques et l'activité estrogénique associée sans produire de sous-produits hautement estrogéniques ou toxiques. Des doses UV de 463 et 520 mJ/cm<sup>2</sup> associées à 50 mg/L et 30 mg/L d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivement contribuent ainsi à dégrader 80% des estrogènes dans l'eau de STEU. La complémentarité entre les analyses chimiques et biologiques a permis de démontrer que l'activité estrogénique totale diminue en même temps que les composés qui l'induisent et qu'il ny avait pas de toxicité aigüe générée. Cependant, il est nécessaire de cibler d'autres types de toxicité pour confirmer l'innocuité des sous-produits formés (génotoxicité). D'autre part, le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet d'éliminer au moins 70% des produits pharmaceutiques (diclofénac (99%), naproxène (76%) et ibuprofène (70%)) à des doses UV inférieure à 1000 mJ/cm<sup>2</sup> (30 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dans des conditions de transmittance très faible (50%) et pour des concentrations initiales étudiées (≈mg/L) très largement supérieur à celle retrouvée dans l'environnement (ng/L -μg/L).

Enfin, la comparaison des performances et des coûts de fonctionnement des procédés UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Persulfate a montré que même si le procédé UV/Persulfate permettait une dégradation trois

fois plus rapide des micropolluants estrogéniques, le coût de fonctionnement était plus de deux fois supérieur à celui d'UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les performances du pilote d'étude, développé pour fonctionner en conditions semi-réelles, a été validé sur des concentrations environ 1000 fois supérieures à celles généralement rencontrées en sortie de STEU. Néanmoins, il a conduit à déterminer des doses UV et des concentrations en oxydant pertinentes qui ont servi de base pour l'élaboration d'un prototype à échelle réelle.

#### *Evaluation technique et économique du traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à échelle réelle*

Un prototype UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à échelle réelle capable de traiter 10 m<sup>3</sup>/h a été conçu à partir des résultats d'abattement des estrogènes obtenus sur le pilote de laboratoire. Ainsi, il est capable de délivrer une dose d'au moins 600 mJ/cm<sup>2</sup> à une transmittance minimale de 50%. L'objectif est de dégrader au moins 80% des molécules suivies comme préconisé par la Suisse, seul pays à traiter les micropolluants. Au regard du coût important du peroxyde d'hydrogène, l'efficacité du prototype installé sur la STEU de Vercia (Filtre planté de roseaux) a été évaluée avec une concentration de 15 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les paramètres biologiques et chimiques ont été déterminés sur 3 prélèvements entre janvier et mars 2016. Les premiers résultats montrent que trois molécules suivies et détectées en entrée ont été éliminées à plus de 90% (diclofénac, carbamazépine et roxythromicine). De plus, l'activité estrogénique mesurée avant traitement est complètement éliminée en sortie du réacteur. Enfin, la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux traitées est compatible avec leur réutilisation pour les usages nécessitant une qualité d'eau de catégorie A (irrigation des légumes, arrosages espaces verts et golf...).

L'évaluation économique du prototype prend en compte les coûts d'investissement et de fonctionnement réels pour la taille et la qualité d'eau de la STEU de Vercia, à savoir un débit de 10m<sup>3</sup>/h et une transmittance de 78%. Sur cette base, le coût du traitement s'élève à environ 0,3 €/m<sup>3</sup>, valeur très proche de celle obtenue sur des STEU plus grandes ou avec d'autres technologies de traitement (ozonation, charbon actif). Ce coût peut encore être optimisé en réduisant la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mais aussi en négociant un meilleur prix pour la fourniture de l'oxydant ou des constituants du prototype.

La technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisée sur le prototype de Vercia a montré son efficacité pour éliminer certains produits pharmaceutiques et supprimer l'activité estrogénique endogène. Néanmoins, il est nécessaire de poursuivre les investigations pour d'une part évaluer la fiabilité du procédé sur le long terme et d'autre part vérifier l'adaptabilité du traitement à la qualité de l'eau. Les différents criblages effectués avant le suivi du prototype ont en effet mis en évidence une certaine variabilité de la concentration des micropolluants suivis. Les limites des capacités analytiques en termes de détection ou de quantification constituent un frein pour cette étude. L'utilisation d'échantillonneurs passifs pourrait permettre de dépasser ces limites analytiques et de détecter un plus grand nombre de micropolluants. L'acquisition de données supplémentaires sur la capacité du prototype à éliminer d'autres molécules (biocides) potentiellement toxiques doit aussi être envisagée. Parallèlement au suivi chimique, un suivi biologique (écotoxicologique) est nécessaire pour vérifier l'innocuité des sous-produits formés du point de vue de la toxicité aiguë et chronique (ex : génotoxicité, carcinogénicité).

---

# REFERENCES

---

## [A]

- Almeida, A., Correia, J., Calisto, V., Velez, C., Schneider, R., Esteves, V., Soares, A., Figueira, E., Freitas, R., 2015. Chronic responses of the clam *Scrobicularia plana* to the antiepileptic carbamazepine. *Toxicology Letters* 238, S137.
- Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R., Jekel, M., 2016. UV<sub>254</sub> absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Research* 94, 240–245.
- ANSES, 2010. Évaluation de l'innocuité des réacteurs équipés de lampes à rayonnements ultraviolets et de l'efficacité de ces procédés pour la désinfection des eaux destinées à la consommation humaine.
- Antoniou, M.G., Andersen, H.R., 2015. Comparison of UVC/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> with UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in terms of efficiency and cost for the removal of micropollutants from groundwater. *Chemosphere* 119, S81–S88.
- Aquastat, F. A. O. (2016). FAO's information system on water and agriculture.
- Audenaert, W. T. M., Vandierendonck, D., Van Hulle, S. W. H., & Nopens, I. 2013. Comparison of ozone and HO induced conversion of effluent organic matter (EfOM) using ozonation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *water research*, 47(7), 2387-2398.
- Ávila, C., Bayona, J. M., Martín, I., Salas, J. J., & García, J. 2015. Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecological Engineering*, 80, 108-116.

## [B]

- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Barret, M., Patureau, D., Latrille, E., & Carrère, H. 2010. A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights. *Water research*, 44(2), 616-624.
- Berndes, G. 2002. Bioenergy and water—the implications of large-scale bioenergy production for water use and supply. *Global environmental change*, 12(4), 253-271
- Berney, M., Hammes, F., Bosshard, F., Weilenmann, H.U., Egli, T., 2007. Assessment and interpretation of bacterial viability by using the LIVE/DEAD BacLight kit in combination with flow cytometry. *Applied and Environmental Microbiology* 73, 3283–3290.
- Besnault, S., Martin, S., Baig, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Esperanza, M., ... & Roussel-Galle, A. 2014. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires: procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif.
- Besnault, S., Ruel, S. M., Baig, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miege, C., ... & Coquery, M. 2014. Technical, economic and environmental evaluation of advanced tertiary treatments for micropollutants removal (oxidation and adsorption). In ECOSTP (pp. 4-p). IWA

- Besnault, S., Martin, S., Coquery, M., Choubert, J. M., Miège, C., & Budzinski, H. 2011. Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif. ARMISTIQ–Action A.
- Bistan, M., Logar, R., & Tišler, T. 2011. Detection of estrogenic activity in Slovenian wastewaters by bioassay. *Open Life Sciences*, 6(5), 829-837.
- Bistan, M., Podgorelec, M., Marinšek Logar, R., & Tišler, T. 2012. Yeast estrogen screen assay as a tool for detecting estrogenic activity in water bodies. *Food Technology and Biotechnology*, 50(4), 427-433.
- Bixio, D., Thoeye, C., De Koning, J., Joksimovic, D., Savic, D., Wintgens, T., & Melin, T. 2006. Wastewater reuse in Europe. *Desalination*, 187(1), 89-101.
- Boczek, L.A., Rhodes, E.R., Cashdollar, J.L., Ryu, J., Popovici, J., Hoelle, J.M., Sivaganesan, M., Hayes, S.L., Rodgers, M.R., Ryu, H., 2016. Applicability of UV resistant *Bacillus pumilus* endospores as a human adenovirus surrogate for evaluating the effectiveness of virus inactivation in low-pressure UV treatment systems. *Journal of Microbiological Methods* 122, 43–49.
- Borisov, V. B., Forte, E., Davletshin, A., Mastronicola, D., Sarti, P., & Giuffrè, A. (2013). Cytochrome bd oxidase from *Escherichia coli* displays high catalase activity: an additional defense against oxidative stress. *FEBS letters*, 587(14), 2214-2218.
- Bounty, S., Rodriguez, R.A., Linden, K.G., 2012. Inactivation of adenovirus using low-dose UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation. *Water Research* 46, 6273–6278.
- Brezonik, P.L., Fulkerson-Brekken, J., 1998. Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents. *Environmental Science and Technology* 32, 3004–3010.
- Brown, J., Cairncross, S., Ensink, J.H.J., 2013. Water, sanitation, hygiene and enteric infections in children. *Archives of disease in childhood* 98, 629–34.
- Bueno, M. M., Gomez, M. J., Herrera, S., Hernando, M. D., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. 2012. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164, 267-273.
- Bui, X. T., Vo, T. P. T., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Nguyen, T. T. 2016. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Science of The Total Environment*, 563, 1050-1067.

## [C]

- Caron, E., Chevretils, G., Barbeau, B., Payment, P., Prévost, M., 2007. Impact of microparticles on UV disinfection of indigenous aerobic spores. *Water Research* 41, 4546–4556.
- Carranza-Diaz, O., Schultze-Nobre, L., Moeder, M., Nivala, J., Kuschik, P., Koeser, H., 2014. Removal of selected organic micropollutants in planted and unplanted pilot-scale horizontal flow constructed wetlands under conditions of high organic load. *Ecological Engineering* 71, 234–245.
- Casanova, J., Béchu, E., Bouzit, M., Leroy, P., Maton, L., Pettenati, M., 2008. Appui au projet de REcharge artificielle et Gestion Active des nappes Littorales (REGAL) - Rapport intermédiaire. BRGM.
- Chae, J.P., Park, M.S., Hwang, Y.S., Min, B.H., Kim, S.H., Lee, H.S., Park, M.J., 2015. Evaluation of developmental toxicity and teratogenicity of diclofenac using *Xenopus* embryos. *Chemosphere* 120, 52–58.

- Chen, P.J., Rosenfeldt, E.J., Kullman, S.W., Hinton, D.E., Linden, K.G., 2007. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Science of the Total Environment* 376, 18–26.
- Chen, T., Yeh, K.C., Kuo, W., Chao, H., Sheu, S., 2014. Estrogen degradation and sorption onto colloids in a constructed wetland with different hydraulic retention times. *Journal of Hazardous Materials* 277, 62–68.
- Chen, Y., Zhang, K., Zuo, Y., 2013. Direct and indirect photodegradation of estriol in the presence of humic acid, nitrate and iron complexes in water solutions. *Science of the Total Environment* 463-464, 802–809.
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997–3027.
- Choubert, J. M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., ... & Coquery, M. 2011. Evaluer les rendements des stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. Extrait numérique de *Techniques Sciences, Méthodes* n° 1/2.
- Christen, V., Hickmann, S., Rechenberg, B., & Fent, K. 2010. Highly active human pharmaceuticals in aquatic systems: a concept for their identification based on their mode of action. *Aquatic toxicology*, 96(3), 167-181.
- Cleuvers, M., 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59, 309–315.
- Cleuvers, M., 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* 142, 185–194.
- Colborn, T., vom Saal, F. S., & Soto, A. M. 1993. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental health perspectives*, 101(5), 378
- Crissot, F. 1996. Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France).

## [D]

- De Champlain, M. (2011). Effet des hormones stéroïdes sexuelles non traitées dans les effluents municipaux (Doctoral dissertation, Université de Sherbrooke).
- De la Cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., De Alencastro, L. F., & Pulgarín, C. (2013). Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water research*, 47(15), 5836-5845.
- Demple, B., Halbrook, J., Linn, S., 1983. *Escherichia coli* xth mutants are hypersensitive to hydrogen peroxide. *Journal of Bacteriology* 153, 1079–1082.
- Donner, E., Kosjek, T., Qualmann, S., Kusk, K.O., Heath, E., Revitt, D.M., Ledin, A., Andersen, H.R., 2013. Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products. *Science of the Total Environment* 443, 870–876.

## [E]

- European commission, 2011. Opinion on draft environmental quality standards under the Water Framework Directive – diclofenac.
- EUWI (2007) (Mediterranean wastewater reuse working group) Mediterranean wastewater reuse report. accessible à: <http://www.emwis.net/topics> consulté le 6 novembre 2015.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water research*, 36(4), 1034-1042.

## [F]

- Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. Lo, Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55, 359–370.
- Foladori, P., Laura, B., Gianni, A., & Giuliano, Z. 2007. Effects of sonication on bacteria viability in wastewater treatment plants evaluated by flow cytometry—fecal indicators, wastewater and activated sludge. *Water research*, 41(1), 235-243.
- Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N.P., Hapeshi, E., Venieri, D., Fatta-Kassinos, D., Mantzavinos, D., 2011. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. *Chemical Engineering Journal* 178, 175–182.

## [G]

- Gabet-Giraud, V., Miège, C., Choubert, J. M., Ruel, S. M., & Coquery, M. 2010. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the total environment*, 408(19), 4257-4269.
- García, J., Rousseau, D.P.L., Morató, J., Lesage, E., Matamoros, V., Bayona, J.M., 2010. Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40, 561–661.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. 2015. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New biotechnology*, 32(1), 147-156.
- Gehr, R., Wagner, M., Veerasubramanian, P., Payment, P., 2003. Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Research* 37, 4573–4586.
- Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G. V., Lee, Y., Pisarenko, A., ... & Snyder, S. A. 2012. Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water research*, 46(19), 6257-6272.
- Golla, G., Petit, K., & Hocquet, C. 2010. Bilan 2008 de l'assainissement en France. Office International de l'Eau.
- Guo, M., Hu, H., Bolton, J.R., El-Din, M.G., 2009. Comparison of low- and medium-pressure ultraviolet lamps: Photoreactivation of *Escherichia coli* and total coliforms in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Research* 43, 815–821.

## [H]

- Hammes, F., Goldschmidt, F., Vital, M., Wang, Y., Egli, T., 2010. Measurement and interpretation of microbial adenosine tri-phosphate ( ATP ) in aquatic environments. *Water Research* 44, 3915–3923.
- Han, S., Choi, K., Kim, J., Ji, K., Kim, S., Ahn, B., Yun, J., Choi, K., Khim, J.S., Zhang, X., Giesy, J.P., 2010. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquatic Toxicology* 98, 256–264.
- Hansen, K.M.S., Andersen, H.R., 2012. Energy effectiveness of direct UV and UV/Htreatment of estrogenic chemicals in biologically treated sewage. *International Journal of Photoenergy*
- Hassen, A., Mahrouk, M., Ouzari, H., Cherif, M., Boudabous, A., Damelin-court, J.J., 2000. UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device. *Bioresource Technology* 74, 141–150.
- Hayashi, Y., Heckmann, L. H., Callaghan, A., & Sibly, R. M. 2008. Reproduction recovery of the crustacean *Daphnia magna* after chronic exposure to ibuprofen. *Ecotoxicology*, 17(4), 246-251.
- Heckmann, L. H., Callaghan, A., Hooper, H. L., Connon, R., Hutchinson, T. H., Maund, S. J., & Sibly, R. M. 2007. Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: effects on life history traits and population dynamics. *Toxicology letters*, 172(3), 137-145.
- Hernando, M.D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A.R., Barceló, D., 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69, 334–342.
- Heye, K., Becker, D., Eversloh, C. L., Durmaz, V., Ternes, T. A., Oetken, M., & Oehlmann, J. 2016. Effects of carbamazepine and two of its metabolites on the non-biting midge *Chironomus riparius* in a sediment full life cycle toxicity test. *Water research*, 98, 19-27.
- Hijnen, W. A. M., Beerendonk, E. F., & Medema, G. J. 2006. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo) cysts in water: a review. *Water research*, 40(1), 3-22.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J. M. 2010. Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, 44(5), 1429-1439.
- Hoefel, D., Grooby, W.L., Monis, P.T., Andrews, S., Saint, C.P., 2003. Enumeration of water-borne bacteria using viability assays and flow cytometry : a comparison to culture-based techniques 55, 585–597.

## [I]

- Ijpelaar, G.F., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., van Leerdam, R.C., Metz, D.H., Knol, A.H., Fulmer, A., Krijnen, S., 2010. Comparison of Low Pressure and Medium Pressure UV Lamps for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Natural Waters Containing Micro Pollutants. *Ozone: Science & Engineering* 32, 329–337.
- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtiera, L., Rubino, M., 2005. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Science of the Total Environment* 348, 93–101.
- ISO 11348-3, 2007. Water quality – determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) –Part 3: method using freeze-dried bacteria.



## [J]

- Jarošová, B., Bláha, L., Giesy, J.P., Hilscherová, K., 2014. What level of estrogenic activity determined by in vitro assays in municipal waste waters can be considered as safe? *Environment International* 64, 98–109.
- Jia, A., Escher, B.I., Leusch, F.D.L., Tang, J.Y.M., Prochazka, E., Dong, B., Snyder, E.M., Snyder, S.A., 2015. In vitro bioassays to evaluate complex chemical mixtures in recycled water. *Water Research* 80, 1–11.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., Siegrist, H., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research* 40, 1686–1696.
- Jungfer, C., Schwartz, T., Obst, U., 2007. UV-induced dark repair mechanisms in bacteria associated with drinking water. *Water Research* 41, 188–196.
- Jurgens, M.D., Holthaus, K.I.E., Johnson, A.C., Smith, J.J.L., Hetheridge, M., Williams, R.J., 2002. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English Rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 480–488.

## [K]

- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* 43, 363–380.
- Khan, J.A., He, X., Shah, N.S., Khan, H.M., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D.D., 2014. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated  $H_2O_2$ ,  $S_2O_8^{2-}$  and  $HSO_5^-$ . *Chemical Engineering Journal* 252, 393–403.
- Kielbassa, C., Roza, L., Epe, B., 1997. Wavelength dependence of oxidative DNA damage induced by UV and visible light. *Carcinogenesis* 18, 811–816.
- Kim, B. 2014. Devenir du phosphore dans les filtres plantés de roseaux: étude de sa rétention/libération et des facteurs d'influence. (Doctoral dissertation, Université de Lyon)
- Kim, I., Tanaka, H., 2009. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International* 35, 793–802.
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Performance of UV and UV /  $H_2O_2$  processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan 166, 1134–1140.
- Köhler, C., Venditti, S., Igos, E., Klepiszewski, K., Benetto, E., & Cornelissen, A. 2012. Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: a comparative assessment. *Journal of hazardous materials*, 239, 70-77.
- Koivunen, J., Heinonen-Tanski, H., 2005. Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments. *Water Research* 39, 1519–1526.
- Kong, X., Ma, J., Wen, G., Wei, Y., 2015. Considerable discrepancies among HPC, ATP, and FCM detection methods in evaluating the disinfection efficiency of Gram-positive and -negative bacterium by ultraviolet radiation and chlorination. *Desalination and Water Treatment* 3994, 1–10.

- Kruithof, J.C., Kamp, P.C., Martijn, B.J., 2007. UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment: A Practical Solution for Organic Contaminant Control and Primary Disinfection 273–280.
- Kwon, M., Kim, S., Yoon, Y., Jung, Y., Hwang, T.M., Lee, J., Kang, J.W., 2015. Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> processes for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 269, 379–390.

## [L]

- Labas, M.D., Zalazar, C.S., Brandi, R.J., Cassano, A.E., 2008. Reaction kinetics of bacteria disinfection employing hydrogen peroxide. *Biochemical Engineering Journal* 38, 78–87.
- Lachassagne, D. 2014. Devenir de micropolluants présents dans les boues d'épuration, du traitement à l'épandage agricole: Application aux micropolluants métalliques (Cd, Cu) et organiques (médicaments) issus du traitement biologique conventionnel d'effluents urbains ou hospitaliers (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Gamage, S., Pisarenko, A., Trenholm, R. A., ... & Von Gunten, U. 2016. Organic Contaminant Abatement in Reclaimed Water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a Combined Process Consisting of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Followed by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Prediction of Abatement Efficiency, Energy Consumption, and Byproduct Formation. *Environmental science & technology*, 50(7), 3809-3819.
- Lekkerkerker-Teunissen, K., Benotti, M.J., Snyder, S.A., Van Dijk, H.C., 2012. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Separation and Purification Technology* 96, 33–43.
- Li, Q., Gao, N., Deng, Y., Ma, X., Chu, W., 2013. Factors Affecting UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Water. *CLEAN - Soil, Air, Water* 41, 143–147.
- Li, X., Zheng, W., Kelly, W.R., 2013. Occurrence and removal of pharmaceutical and hormone contaminants in rural wastewater treatment lagoons. *Science of the Total Environment* 445-446, 22–28.
- Linden, K.G., Shin, G. a, Faubert, G., Cairns, W., Sobsey, M.D., 2002. UV disinfection of *Giardia lamblia* cysts in wate. *Journal of Environmental Science and Technology* 36, 2519–2522.
- Lindenauer, K.G., Darby, J.L., 1994. Ultraviolet disinfection of wastewater: Effect of dose on subsequent photoreactivation. *Water Research* 28, 805–817.
- Lindqvist, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2005. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* 39, 2219–2228.
- Linn, S., & Imlay, J. A. 1987. Toxicity, mutagenesis and stress responses induced in *Escherichia coli* by hydrogen peroxide. *J Cell Sci*, 1987(Supplement 6), 289-301.
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* 157, 561–568.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 473-474, 619–641.

## [M]

- Ma, X., Zhang, C., Deng, J., Song, Y., Li, Q., Guo, Y., Li, C., 2015. Simultaneous Degradation of Estrone, 17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12, 12016–12029.
- Maack, G., & Segner, H. 2004. Life-stage-dependent sensitivity of zebrafish (*Danio rerio*) to estrogen exposure. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 139(1), 47-55.
- Mamane, H., Shemer, H., Linden, K.G., 2007. Inactivation of *E. coli*, *B. subtilis* spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 146, 479–486.
- Marcangelo-Leos. 2008. Nouvelle condamnation de la France pour dépassement des seuils de pollution de l'eau par les nitrates et les pesticides. *Environnement magazine.fr*, [en ligne] le 14/02/2008. Disponible sur : <http://www.environnement-magazine.fr>. [Consulté le 13 janvier 2016]
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. *Journal of hazardous materials*, 239, 40-47.
- Martin Ruel, S., Choubert, J.M., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Coquery, M., 2012. Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Science and Technology* 65, 1179–1189.
- Matamoros, V., Salvadó, V., 2012. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere* 86, 111–117.
- Matamoros, V., & Salvadó, V. 2012. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere*, 86(2), 111-117.
- Mazellier, P., Méité, L., & De Laat, J. 2008. Photodegradation of the steroid hormones 17 $\beta$ -estradiol (E2) and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. *Chemosphere*, 73(8), 1216-1223.
- McArdell, C.S., Molnar, E., Suter, M.J.F., Giger, W., 2003. Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 37, 5479–5486.
- Michael-Kordatou, I., Michael, C., Duan, X., He, X., Dionysiou, D.D., Mills, M.A., Fatta-Kassinos, D., 2015. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Research* 77, 213–248.
- Morin, N., Camilleri, J., Cren-Olivé, C., Coquery, M., & Miège, C. 2013. Determination of uptake kinetics and sampling rates for 56 organic micropollutants using “pharmaceutical” POCIS. *Talanta*, 109, 61-73.
- Mulder, M., Antakyali, D., & Ante, S. 2015. Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants-General Cost Estimates for the Netherlands based on Implemented Full Scale Post Treatments of Effluents of Wastewater Treatment Plants in Germany and Switzerland.
- Munter, R. 2001. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2), 59-80.

Murk, A. J., Legler, J., Van Lipzig, M. M., Meerman, J. H., Belfroid, A. C., Spenkeliink, A., ... & Vethaak, D. 2002. Detection of estrogenic potency in wastewater and surface water with three in vitro bioassays. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(1), 16-23.

## [N]

Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research* 40, 3297–3303.

Nelson, J., Bishay, F., van Roodselaar, A., Ikonomou, M., Law, F.C.P., 2007. The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents. *Science of the Total Environment* 374, 80–90.

Ng, T.W., An, T., Li, G., Ho, W.K., Yip, H.Y., Zhao, H., Wong, P.K., 2015. The role and synergistic effect of the light irradiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* 149, 164–71.

## [O]

OEaux 814.201 (Ordonnance du 28 octobre 1998 sur la protection des eaux, Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage).

Oguma, K., Katayama, H., Mitani, H., Morita, S., Hirata, T., & Ohgaki, S. 2001. Determination of pyrimidine dimers in *Escherichia coli* and *Cryptosporidium parvum* during UV light inactivation, photoreactivation, and dark repair. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(10), 4630-4637.

Oliveira, R., Postigo, C., López, M., Alda, D., Antonio, L., Barceló, D., 2011. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. *Chemosphere* 82, 789–799.

Oliver, J. D. 2005. The viable but nonculturable state in bacteria. *J Microbiol*, 43(1), 93-100.

Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita, D.G., Guida, M., 2014. S2O8(2)(-)/UV-C and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere* 119, S115–S123.

ÖNORM 2001. Austrian National Standard: ÖNORM M 5873-1 E. 2001. Plants for disinfection of water using ultraviolet radiation: requirements and testing, Part 1: Low pressure mercury lamp plants. Austrian Standards Institute, Vienna, Austria; [www.on-norm.at](http://www.on-norm.at)

## [P]

Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R., & Serrano, E. 2013. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water research*, 47(3), 1237-1245.

Papaevangelou, V. A., Gikas, G. D., Tsihrintzis, V. A., Antonopoulou, M., & Konstantinou, I. K. 2016. Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in HSF and VF pilot-scale constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 294, 146-156.

Park, C.G., Choi, E.S., Jeon, H.W., Lee, J.H., Sung, B.W., Cho, Y.H., Ko, K.B., 2014. Effect of nitrate on the degradation of bisphenol A by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment* 52, 797–804.

- Penru, Y., Guastalli, A.R., Esplugas, S., Baig, S., 2012. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Application of UV and UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to seawater: Disinfection and natural organic matter removal. "Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry" 233, 40–45.
- Pereira, R.O., Postigo, C., de Alda, M.L., Daniel, L.A., Barceló, D., 2011. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. *Chemosphere* 82, 789–799.
- Pereira, V.J., Galinha, J., Barreto Crespo, M.T., Matos, C.T., Crespo, J.G., 2012. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources. *Separation and Purification Technology* 95, 89–96.
- Pessoa, G.P., de Souza, N.C., Vidal, C.B., Alves, J.A.C., Firmino, P.I.M., Nascimento, R.F., dos Santos, A.B., 2014. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 490, 288–295.
- Putois, T. 2012. Etude du traitement de désinfection des eaux de refroidissement par le couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV: Application à une tour aérorefrigérante (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).

## [Q]

- Qiang, Z., Dong, H., Zhu, B., Qu, J., Nie, Y., 2013. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). *Chemosphere* 92, 986–992.

## [R]

- Raclavska, H., Drozdova, J., & Hartmann, S. 2013. Municipal waste water toxicity evaluation with *Vibrio fischeri*. Recent advances in environment, energy, ecosystems and development (EEEAD 2013), 226.
- Reddy, P.V.L., Kim, K.H., 2015. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials* 285, 325–335.
- Ribeiro, S., Torres, T., Martins, R., Santos, M.M., 2015. Toxicity screening of diclofenac, propranolol, sertraline and simvastatin using danio rerio and paracentrotus lividus embryo bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 114, 67–74.
- Rifai, A. 2013. Etude de la dégradation par photolyse directe de pesticides-Characterisation structurale et toxicité potentielle des photoproduits (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X)
- Rincón, A.G., Pulgarin, C., 2004. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 283–302.
- Rizzo, L., 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research* 45, 4311–4340.
- Rodgers-Gray, T. P., Jobling, S., Morris, S., Kelly, C., Kirby, S., Janbakhsh, A., ... & Tyler, C. R. 2000. Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environmental Science & Technology*, 34(8), 1521-1528.

- Rodriguez-mozaz, S., Alda, M.J.L. De, Barceló, D., 2004. Monitoring of estrogens , pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction – liquid chromatography – mass spectrometry & 1045, 85–92.
- Rosario-Ortiz, F. L., Wert, E. C., & Snyder, S. A. 2010. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water research*, 44(5), 1440-1448.
- Rose, L. J., & O'Connell, H. 2009. UV light inactivation of bacterial biothreat agents. *Applied and environmental microbiology*, 75(9), 2987-2990.
- Rosenfeldt, E.J., Chen, P.J., Kullman, S., Linden, K.G., 2007. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *The Science of the total environment* 377, 105–113.
- Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., 2004. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology* 38, 5476–5483.
- Rossi, L., Queloz, P., Brovelli, A., Margot, J., & Barry, D. A. 2013. Enhancement of micropollutant degradation at the outlet of small wastewater treatment plants. *PloS one*, 8(3), e58864.
- Routledge, E. J., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, G. C., Waldock, M., & Sumpter, J. P. 1998. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach. *Environmental Science & Technology*, 32(11), 1559-1565.
- Routledge, E. J., & Sumpter, J. P. 1996. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental toxicology and chemistry*, 15(3), 241-248.
- Rozas, O., Vidal, C., Baeza, C., Jardim, W.F., Rossner, A., Mansilla, H.D., 2016. Organic Micropollutants (OMPs) in Natural Waters: Oxidation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment and Toxicity Assessment. *Water Research*.
- Rozati, R., Reddy, P. P., Reddanna, P. A., & Mujtaba, R. 2002. Role of environmental estrogens in the deterioration of male factor fertility. *Fertility and sterility*, 78(6), 1187-1194.
- Rueda-Márquez, J.J., Levchuk, I., Salcedo, I., Acevedo-Merino, A., Manzano, M.A., 2016. Post-treatment of refinery wastewater effluent using a combination of AOPs (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis and catalytic wet peroxide oxidation) for possible water reuse. Comparison of low and medium pressure lamp performance. *Water Research* 91, 86–96.
- Rutishauser, B. V., Pesonen, M., Escher, B. I., Ackermann, G. E., Aerni, H. R., Suter, M. J. F., & Eggen, R. I. 2004. Comparative analysis of estrogenic activity in sewage treatment plant effluents involving three in vitro assays and chemical analysis of steroids. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(4), 857-864.

## [S]

- Salgado, R., Pereira, V.J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Ternes, T.A., Oehmen, A., Reis, M.A.M., Noronha, J.P., 2013. Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen , diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater 245, 516–527.
- Sánchez-Polo, M., Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., & Mota, A. J. 2013. Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub> radicals in aqueous phase. *Science of the Total Environment*, 463, 423-431

- Saravanan, M., Karthika, S., Malarvizhi, A., Ramesh, M., 2011. Ecotoxicological impacts of clofibric acid and diclofenac in common carp (*Cyprinus carpio*) fingerlings: Hematological, biochemical, ionoregulatory and enzymological responses. *Journal of Hazardous Materials* 195, 188–194.
- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., & Wehrli, B. 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313(5790), 1072-1077.
- Sichel, C., Garcia, C., Andre, K., 2011. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water Research* 45, 6371–6380.
- Silva, A.B., Lima Filho, N.M., Palha, M.A.P.F., Sarmento, S.M., 2013. Kinetics of water disinfection using UV-C radiation. *Fuel* 110, 114–123.
- Sindelar, H.R., Brown, M.T., Boyer, T.H., 2014. Evaluating UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources. *Chemosphere* 105, 112–118.
- Song, H.L., Nakano, K., Taniguchi, T., Nomura, M., Nishimura, O., 2009. Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. *Bioresource Technology* 100, 2945–2951.
- Song, K., Mohseni, M., Taghipour, F., 2016. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water Research* 94, 341–349.
- Souissi, Y., Kinani, S., Bouchonnet, S., Bourcier, S., Malosse, C., Sablier, M., ... & Aït-Aïssa, S. 2014. Photolysis of estrone generates estrogenic photoproducts with higher activity than the parent compound. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(13), 7818-7827.
- Souissi, Y., Bourcier, S., Bouchonnet, S., Genty, C., Sablier, M., 2012. Estrone direct photolysis: By-product identification using LC-Q-TOF. *Chemosphere* 87, 185–193.
- Souza, B.S., Dantas, R.F., Agulló-Barceló, M., Lucena, F., Sans, C., Esplugas, S., Dezotti, M., 2013. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the disinfection and treatment of municipal secondary effluents for water reuse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88, 1697–1706.
- Sumpter, J. P., & Jobling, S. (2013). The occurrence, causes, and consequences of estrogens in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(2), 249-251.
- Sun, K., Jin, J., Gao, B., Zhang, Z., Wang, Z., Pan, Z., ... & Zhao, Y. 2012. Sorption of 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol, bisphenol A and phenanthrene to different size fractions of soil and sediment. *Chemosphere*, 88(5), 577-583.
- Süß, J., Volz, S., Obst, U., Schwartz, T., 2009. Application of a molecular biology concept for the detection of DNA damage and repair during UV disinfection. *Water Research* 43, 3705–3716.

## [T]

- Teksoy, A., Alkan, U., Eleren, S. Ç., Topaç, B. Ş., Şağban, F. O. T., & Başkaya, H. S. 2011. Comparison of indicator bacteria inactivation by the ultraviolet and the ultraviolet/hydrogen peroxide disinfection processes in humic waters. *Journal of water and health*, 9(4), 659-669.
- Ternes, T. A., Kreckel, P., & Mueller, J. 1999. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment*, 225(1), 91-99.

- Tewari, S., Jindal, R., Kho, Y.L., Eo, S., Choi, K., 2013. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. *Chemosphere* 91, 697–704.
- Thorpe, K.L., Cummings, R.O.B.I., Hutchinson, T.H., Scholze, M., Brighty, G., Sumpter, J.P., Tyler, C.R., 2003. Relative Potencies and Combination Effects of Steroidal Estrogens in Fish. *Environmental Science and Technology* 37, 1142–1149.
- Toro-Vélez, A. F., Madera-Parra, C. A., Peña-Varón, M. R., Lee, W. Y., Bezares-Cruz, J. C., Walker, W. S., ... & Lens, P. N. L. 2016. BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 542, 93-101.

## [U]

- Unicef. (2015). Progress on Sanitation and Drinking-Water: 2015 Update and MDG Assessment. World Health Organization: Geneva, Switzerland.

## [V]

- Valo, M. 2014, Pollution aux nitrates : la France de nouveau condamnée par la justice européenne. *Le Monde.fr*, [en ligne] le 04/09/2014. Disponible sur : [http://www.lemonde.fr/planete/article/2014/09/04/pollution-aux-nitrates-la-france-de-nouveau-condamnee-par-la-justice-europeenne\\_4481614\\_3244.html](http://www.lemonde.fr/planete/article/2014/09/04/pollution-aux-nitrates-la-france-de-nouveau-condamnee-par-la-justice-europeenne_4481614_3244.html) [Consulté le 13 janvier 2016]
- Van Nevel, S., Koetzsch, S., Weilenmann, H.U., Boon, N., Hammes, F., 2013. Routine bacterial analysis with automated flow cytometry. *Journal of Microbiological Methods* 94, 73–76.
- Vandenberg, L.N., Colborn, T., Hayes, T.B., Heindel, J.J., Jacobs, D.R., Lee, D.H., Shioda, T., Soto, A.M., vom Saal, F.S., Welshons, W. V., Zoeller, R.T., Myers, J.P., 2012. Hormones and endocrine-disrupting chemicals: Low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine Reviews* 33, 378–455.
- Velegraki, T., Balayiannis, G., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., & Mantzavinos, D. 2010. Electrochemical oxidation of benzoic acid in water over boron-doped diamond electrodes: Statistical analysis of key operating parameters, kinetic modeling, reaction by-products and ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 538-548.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3), 416-428.
- Vieno, N. M., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. 2005. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environmental science & technology*, 39(21), 8220-8226.
- Vital, M., Dignum, M., Magic-knezev, A., Ross, P., Rietveld, L., Hammes, F., 2012. Flow cytometry and adenosine tri-phosphate analysis : Alternative possibilities to evaluate major bacteriological changes in drinking water treatment and distribution systems. *Water Research* 46, 4665–4676.
- Vymazal, J., Březinová, T., Koželuh, M., 2015. Occurrence and removal of estrogens, progesterone and testosterone in three constructed wetlands treating municipal sewage in the Czech Republic. *Science of the Total Environment* 536, 625–631.



- Wagner, M., Assmus, B., Hartmann, A., Hutzler, P., & Amann, R. 1994. In situ analysis of microbial consortia in activated sludge using fluorescently labelled, rRNA-targeted oligonucleotide probes and confocal scanning laser microscopy. *Journal of microscopy*, 176(3), 181-187.
- Wang, D., Bolton, J.R., Andrews, S. a., Hofmann, R., 2015. UV/chlorine control of drinking water taste and odour at pilot and full-scale. *Chemosphere* 136, 239–244.
- Watts, R.J., Washington, D., Howsawkung, J., Loge, F.J., Teel, a L., 2003. Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. *Advances in Environmental Research* 7, 961–968.
- Weishaar, J., Aiken, G., Bergamaschi, B., Fram, M., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultra-violet absorbance as an indicator of the chemical content of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology* 37, 4702–4708.
- Whidbey, C.M., Daumit, K.E., Nguyen, T., Ashworth, D.D., Davis, J.C.C., Latch, D.E., 2012. Photochemical induced changes of in vitro estrogenic activity of steroid hormones. *WR* 46, 5287–5296.
- Wigh, A., Devaux, A., Brosselin, V., Gonzalez-Ospina, A., Domenjoud, B., Aït-Aïssa, S., Creusot, N., Gosset, A., Bazin, C., Bony, S., 2016. Proposal to optimize ecotoxicological evaluation of wastewater treated by conventional biological and ozonation processes. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 3008–3017.
- Wols, B. a., Hofman-Caris, C.H.M., 2012. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research* 46, 2815–2827.
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., 2013. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research* 47, 5876–5888.
- Würtele, M. A., Kolbe, T., Lipsz, M., Külberg, A., Weyers, M., Kneissl, M., & Jekel, M. 2011. Application of GaN-based ultraviolet-C light emitting diodes–UV LEDs–for water disinfection. *Water research*, 45(3), 1481-1489.

## [X]

- Xu, H. S., Roberts, N., Singleton, F. L., Attwell, R. W., Grimes, D. J., & Colwell, R. R. 1982. Survival and viability of nonculturable *Escherichia coli* and *Vibrio cholerae* in the estuarine and marine environment. *Microbial ecology*, 8(4), 313-323.

## [Y]

- Yang, W., Zhou, H., & Cicek, N. 2014. Treatment of organic micropollutants in water and wastewater by UV-based processes: a literature review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(13), 1443-1476.
- Yoon, S. H., Jeong, S., & Lee, S. (2012). Oxidation of bisphenol A by UV/S<sub>2</sub>O: Comparison with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Environmental technology*, 33(1), 123-128.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Qu, J., Yang, M., 2009. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research* 43, 1766–1774.

## [Z]

- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22(4), 535-564.
- Zhang, Y., Geißen, S., Gal, C., 2008. Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies plants and occurrence in water bodies.
- Zhang, Y., Zhang, J., Xiao, Y., Chang, V.W.C., Lim, T.-T., 2016. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate. *Chemical Engineering Journal* 302, 526–534.
- Zhang, Y., Zhang, Y., Zhou, L., Tan, C., 2014. Inactivation of bacillus subtilis spores using various combinations of ultraviolet treatment with addition of hydrogen peroxide. *Photochemistry and Photobiology* 90, 609–614.
- Zhang, Z., Feng, Y., Liu, Y., Sun, Q., Gao, P., Ren, N., 2010. Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17β-ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology. *Journal of Hazardous Materials* 181, 1127–1133.
- Zimmer-Thomas, J. L., Slawson, R. M., & Huck, P. M. 2007. A comparison of DNA repair and survival of Escherichia coli O157: H7 following exposure to both low-and medium-pressure UV irradiation. *Journal of water and health*, 5(3), 407-415.
- Zoschke, K., Dietrich, N., Börnick, H., Worch, E., 2012. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation. *Water Research* 46, 5365–5373.

# ANNEXES

## ANNEXE 1 : Liste des substances prioritaires et Normes de Qualité Environnementales (NQE) associées

N°	Nom de la substance	NQE-MA <sup>1</sup> Eaux de surface intérieures (en µg/L)	NQE-MA <sup>1</sup> Autres eaux de surface (en µg/L)	NQE-CMA <sup>2</sup> Eaux de surface intérieures (en µg/L)	NQE-CMA <sup>2</sup> Autres eaux de surface (en µg/L)	Echéance		
						201 5	202 1	202 7
1	Alachlore	0,3	0,3	0,7	0,7	X		
2	Anthracène	0,1	0,1	0,4	0,4	X		
		0,1	0,1	0,1	0,1		X	
3	Atrazine	0,6	0,6	2	2	X		
4	Benzène	10	8	50	50	X		
5	Diphényléth ers bromés	0,0005	0,0002			X		
				0,14	0,0014		X	
6	Cadmium et ses composés (suivant les classes de dureté de l'eau)	0,08 (classe 1) 0,08 (classe 2) 0,09 (classe 3) 0,15 (classe 4) 0,25 (classe 5)	0,2	0,45(classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	0,45(classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)	X		
6 bis	Tétrachlorur e de carbone	12	12			X		
7	Chloroalcan es	0,4	0,4	1,4	1,4	X		
8	chlorofenvin phos	0,1	0,1	0,3	0,3	X		
9	Chlorpyrifos	0,03	0,03	0,1	0,1	X		
9 bis	Pesticides cyclodiènes : Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine	Σ=0,01	Σ=0,005			X		
9 ter	DDT total Para-para- DDT	0,025 0,01	0,025 0,01			X		
10	1,2- dichloromét hane	20	20			X		
11	Dichloromét hane	20	20			X		
12	Di(2- éthylhexyl)p htalate	1,3	1,3			X		
13	Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8	X		
14	Endosulfan	0,005	0,0005	0,01	0,004	X		

15	Fluoranthène	0,1	0,1	1	1	X		
		0,0063	0,0063	0,12	0,12		X	
16	Hexachlorobenzène	0,01	0,01	0,6	0,6	X		
17	Hexachlorobutadiène	0,1	0,1	0,6	0,6	X		
18	Hexachlorocyclohexane	0,02	0,002	0,04	0,02	X		
19	Isoproturon	0,3	0,3	1	1	X		
20	Plomb et ses composés	7,2	7,2			X		
		1,2	1,3	14	14		X	
21	Mercure et ses composés	0,05	0,05	0,07	0,07	X		
22	Naphtalène	2,4	1,2			X		
		2	2	130	130		X	
23	Nickel et ses composés	20	20			X		
		4	8,6	34	34			
24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	0,3	0,3	2	2	X		
25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tetraméthylbutyl)-phénol))	0,1	0,01			X		
26	Pentachlorobenzène	0,007	0,0007			X		
27	Pentachlorophénol	0,4	0,4	1	1	X		
28	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)					X		
	Benzo(a)pyrène	0,05	0,05	0,1	0,1	X		
		$1,7 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	0,27	0,027		X	
	Benzo(b)fluoranthène et Benzo(k)fluoranthène	$\Sigma=0,03$	$\Sigma=0,03$			X		
				0,017	0,017		X	
	Benzo(g,h,i) pérylène et Indeno(1,2,3-cd)pyrène	$\Sigma=0,002$	$\Sigma=0,002$			X		
				$8,2 \times 10^{-3}$ (pour Benzo(g,h,i) pérylène)	$8,2 \times 10^{-4}$ (pour Benzo(g,h,i) pérylène)		X	
29	Simazine	1	1	4	4	X		
29 bis	Tétrachloroéthylène	10	10			X		
29 ter	Trichloroéthylène	10	10			X		
30	Composés du	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015	X		

	tributylétain (tributylétain -cation)							
31	Trichloroben zènes	0,4	0,4				X	
32	Trichloromét hane	2,5	2,5				X	
33	Trifluraline	0,03	0,03				X	
34	Dicofol	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-5}$					X
35	Acide perfluorooct ane- sulfonique et ses dérivés (perfluoro- octane- sulfonate PFQS)	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	36		7,2		X
36	Quinoxifène	0,15	0,015	2,7		0,54		X
37	Dioxines et composés de type dioxine							X
38	Alconifène	0,12	0,012	0,12		0,012		X
39	Bifénox	0,012	0,0012	0,04		0,004		X
40	Cybutryne	0,0025	0,00255	0,016		0,016		X
41	Cyperméthri ne	$8 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-4}$		$6 \times 10^{-5}$		X
42	Dichlorvos	$6 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-4}$		$7 \times 10^{-5}$		X
43	Héxabromoc yclodécane	0,0016	0,0008	0,5		0,05		X
44	Heptachlore et époxyde d'heptachlor e	$2 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-4}$		$3 \times 10^{-5}$		X
45	Terbutryne	0,065	0,0065	0,34		0,034		X

<sup>1</sup>Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA)

<sup>2</sup>Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible (NQE-CMA)

**ANNEXE 2 :** Liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union, établie conformément à l'article 8 de la directive 2008/105/CE

Nom de la substance/du groupe de substances	Numéro CAS (1)	Numéro UE (2)	Méthode d'analyse indicative (3) (4) (5)	Limite maximale acceptable de détection de la méthode (en ng/l)
17-alpha-éthynylestradiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE Grand volume — LC-MS-MS	0,035
17-bêta-estradiol (E2), estrone (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE — LC-MS-MS	0,4
Diclofénac	15307-86-5	239-348-5	SPE — LC-MS-MS	10
2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol	128-37-0	204-881-4	SPE — GC-MS	3 160
4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle	5466-77-3	226-775-7	SPE — LC-MS-MS ou GC-MS	6 000
Antibiotiques macrolides (6)			SPE — LC-MS-MS	90
Méthiocarbe	2032-65-7	217-991-2	SPE — LC-MS-MS ou GC-MS	10
Néonicotinoïdes (7)			SPE — LC-MS-MS	9
Oxadiazon	19666-30-9	243-215-7	LLE/SPE — GC-MS	88
Triallate	2303-17-5	218-962-7	LLE/SPE — GC-MS ou LC-MS-MS	670

(1) Chemical Abstracts Service.

(2) Numéro Union européenne — n'existe pas pour toutes les substances.

(3) Pour assurer la comparabilité des résultats obtenus par les différents États membres, la surveillance de toutes les substances doit avoir lieu sur des échantillons d'eau entiers.

(4) Méthodes d'extraction:

LLE — extraction liquide-liquide;

SPE — extraction en phase solide.

Méthodes d'analyse:

GC-MS — chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

LC-MS-MS — chromatographie en phase liquide et spectrométrie de masse triple quadripolaire (en tandem).

(5) Pour la surveillance du 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle dans des particules en suspension ou dans un sédiment (taille < 63 µm), la méthode d'analyse suivante est indiquée: SLE (extraction solide-liquide) — GC-MS, avec une limite maximale de détection de 0,2 mg/kg.

(6) Érythromycine (numéro CAS 114-07-8, numéro UE 204-040-1), clarithromycine (n° CAS 81103-11-9), azithromycine (n° CAS 83905-01-5, n° UE 617-500-5)

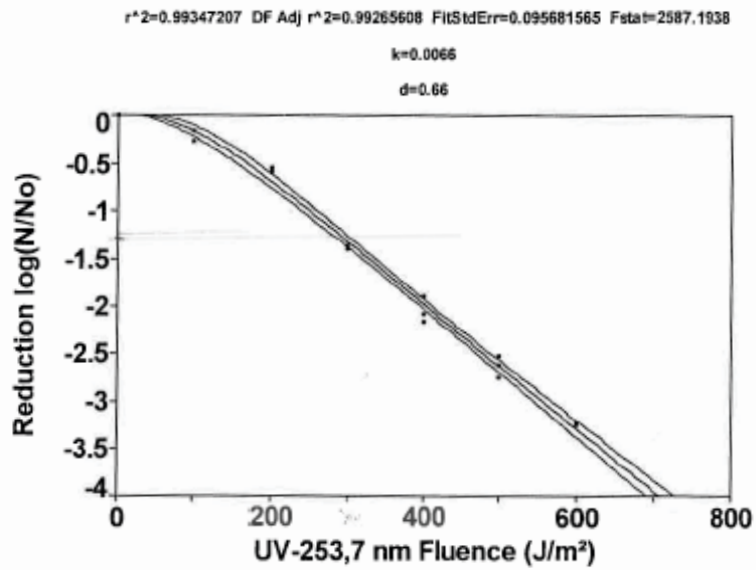
(7) Imidaclopride (n° CAS 105827-78-9/138261-41-3, n° UE 428-040-8), thiaclopride (n° CAS 111988-49-9), thiaméthoxame (n° CAS 153719-23-4, n° UE 428-650-4), clothianidine (n° CAS 210880-92-5, n° UE 433-460-1), acétamipride (n° CAS 135410-20-7/160430-64-8).

### ANNEXE 3 : Contraintes d'usage des eaux recyclées en France

TYPE D'USAGE	NIVEAU DE QUALITÉ SANITAIRE DES EAUX USÉES TRAITÉES			
	A	B	C	D
Cultures maraîchères, fruitières et légumières non transformées par un traitement thermique industriel adapté (excepté cressiculture (1))	+	-	-	-
Cultures maraîchères, fruitières, légumières transformées par un traitement thermique industriel adapté	+	+	-	-
Pâturage (2)	+	+ (3)	-	-
Espaces verts ouverts au public (4)	+ (5)	-	-	-
Fleurs vendues coupées	+	+ (6)	-	-
Pépinières et arbustes et autres cultures florales	+	+	+ (6)	-
Fourrage frais	+	+ (3)	-	-
Autres cultures céréalières et fourragères	+	+	+ (6)	-
Arboriculture fruitière	+	+ (7)	+ (8)	-
Taillis à courte rotation ou à très courte rotation, avec accès contrôlé du public	+	+	+ (6)	+ (6)
Forêt, hors taillis à courte rotation avec accès contrôlé du public	-	-	-	-

+ autorisée, - : interdite.  
(1) La réutilisation d'eaux usées traitées est interdite pour la cressiculture.  
(2) En cas d'aspersion, les animaux ne doivent pas être au champ au moment de l'opération et les abreuvoirs, au cas où ils seraient arrosés, doivent être rincés avant utilisation.  
(3) Sous réserve du respect d'un délai après irrigation de 10 jours en l'absence d'abattoir relié à la station de traitement des eaux usées et de 21 jours dans le cas contraire.  
(4) On entend par espace vert, notamment : les aires d'autoroutes, cimetières, golfs, hippodromes, parcs, jardins publics, parties communes de lotissements, ronds-points et autres terre-pleins, squares, stades, etc.  
(5) Irrigation en dehors des heures d'ouverture au public, ou fermeture aux usagers pendant l'irrigation et deux heures suivant l'irrigation dans le cas d'espaces verts fermés ; irrigation pendant les heures de plus faible fréquentation et interdiction d'accès aux passants pendant l'irrigation et deux heures suivant l'irrigation dans le cas d'espaces verts ouverts de façon permanente.  
(6) Uniquement par irrigation localisée, telle que définie à l'article 2.  
(7) Interdite pendant la période allant de la floraison à la cueillette pour les fruits non transformés, sauf en cas d'irrigation au goutte à goutte.  
(8) Uniquement par goutte à goutte.

**ANNEXE 4 :** Courbe d'inactivation du biossimètre *B. subtilis* ATCC 6633



Range of quantitative measurement: Reduction Equivalent Fluence (REF) 200 - 600 J/m<sup>2</sup>

Equation of the inactivation curve (confidence interval  $\alpha = 0,05$ )

$$\lg \frac{N}{N_0} = \lg \left[ 1 - \left( 1 - 10^{-k \cdot H_0} \right)^{10^d} \right]$$

k = 0,0066 m<sup>2</sup>/J      d = 0,66

Equation of the regression curve for calculating the REF

$$\text{REF} = -\frac{1}{k} \cdot \lg \left[ 1 - \left( 1 - 10^{\lg \frac{N}{N_0}} \right)^{10^{-d}} \right]$$

Date of last confirmation test: 12.05.2014



## **ANNEXE 5** : composition des solutions utilisées pour le test YES

### **Milieu minimum (pH 7,1) pour 1L (eau ultrapure)**

Produit	Masse	Ref.	Pureté
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	13,61g	60230	≥ 99,0 %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,98g	09980	≥ 99,5 %
KOH (pastilles)	4,2g	60370	≥ 86 %
MgSO <sub>4</sub> heptahydrate	0,2g	63142	≥ 99,0 %
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1mL (à 0,8 mg/mL)	44990	≥ 76,0 %
L-Leucine	50mg	61820	≥ 99,0 %
L-Histidine	50mg	53320	≥ 99,0 %
Adénine	50mg	01830	≥ 99,0 %
L-Arginine-HCl	20mg	11040	≥ 99,0 %
L-Méthionine	20mg	64320	≥ 99,0 %
L-Tyrosine	30mg	93830	≥ 99,0 %
L-Isoleucine	30mg	58880	≥ 99,0 %
L-Lysine-HCl	30mg	62929	≥ 99,5 %
L-Phénylalanine	25mg	78019	≥ 99,0 %
Acide L-Glutamique**	100mg	49449	≥ 99,5 %
L-Valine	150mg	94620	≥ 99,0 %
L-Sérine	375mg	84960	≥ 99,0 %

Autoclaver 10 min. à 121°C

### **Solution de vitamines : pour 200 mL (eau ultrapure) :**

Produit	Masse	Pureté
Thiamine-HCl (vitamine B1)	8mg	≥ 99,0 %
Pyridoxine-HCl (vitamine B6)	8mg	≥ 99,0 %
Acide D-Panhoténique (vita B5)	8mg	≥ 99,0 %
Myo-inositol	40mg	≥ 99,0 %
Biotine (vita B8 ; vita H))	20mL (2mg/100mL H <sub>2</sub> O)	≥ 99,0 %

Stériliser par filtration sur 0,22µm

#### **Solution de D-(+)-Glucose (pureté ≥ 98%)**

Solution à 20% poids/volume

Stériliser à l'autoclave (121°C, 10min.)

#### **Solution de Acide L-Aspartique (pureté ≥ 99,0 %)**

Solution à 4mg/mL

(121°C, 10min.)

#### **L-Thréonine (pureté ≥ 99,0 %)**

Solution à 24mg/mL

Stériliser à l'autoclave (121°C, 10min.)

#### **Sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>) pureté ≥ 99,0 %**

Préparer une solution à 20mM (MW=159,61g/mol donc 3,2g/L)

Stériliser par filtration sur 0,2µm

#### **CPRG (Chlorophénol red-β-D-galactopyranoside) pureté ≥ 90 %**

Solution stock à 10mg/mL Stérilisation par filtration sur 0,2µm

## ANNEXE 6: Criblage de 350 micropolluants dans l'eau usée traitée de la STEU de Vercia (1100EH)

<u>Paramètre</u>		<u>Méthode</u>	<u>Unité</u>	<u>Code Sandre</u>	<u>LQ</u>
<b>Matrice : Effluent Eau résiduaire rejet industriels Nature : Effluent urbain</b>					
1-(3,4-DichloroPhényl)-3-MéthylUrée (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1929	0.020
1-(4-IsopropylPhényl) Urée (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2847	0.020
17-alpha-Estradiol (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5399	0.01
17-beta-Estradiol (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5397	0.01
2,4 D - Isopropyl-Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2872	0.050
2,4 D - Methyl-Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2873	0.050
2,4' DDD (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1143	0.02
2,4' DDE (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1145	0.02
2,4' DDT (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1147	0.02
2,6 Dichlorobenzamide (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2011	0.020
4,4' DDD (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1144	0.02
4,4' DDE (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1146	0.02
4,4' DDT (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1148	0.02
Acetochlor (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1903	0.020
Acibenzolar-s-Méthyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5581	0.1
Acide 4-Chlorobenzoïque (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5367	0.01
Acide Acétylsalicylique (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	6735	0.01
Acifluorfen (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1970	0.040
Aclonifen (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1688	0.05
Acrinathrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1310	0.020
Alachlore (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1101	0.02
Aldicarbe Sulfone (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1807	0.02
Aldicarbe Sulfoxyde (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1806	0.02
Aldicarbe (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1102	0.02
Aldrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1103	0.04
Allethrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1697	0.010
Alphaméthrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1812	0.020
Amétryne (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1104	0.020
Amitraze (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1308	0.020
AMPA (Acide Amino Méthyl Phosphonique ) (HPLCGLY)	(*)	CMO_MT14	µg/L	1907	0.10
Anthraquinone (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2013	0.020
Aténolol (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5361	0.01
Atrazine Déisopropyl (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1109	0.020
Atrazine Déséthyl (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1108	0.020
Atrazine (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1107	0.020
Bénalaxyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1687	0.010
Benfluraline (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1112	0.020
Benfuracarbe (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2924	0.1
Benoxacor (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2074	0.02
Béta-Cyfluthrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	3209	0.02
Bifenzate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5545	0.050
Bifénox (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1119	0.050
Bifentrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1120	0.020
Bioresméthrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1502	0.040
Boscalid (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5526	0.020
Bromacil (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1686	0.050
Bromophos Méthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1124	0.040
Bromophos Ethyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1123	0.040
Bromopropylate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1685	0.020
Bromoxynil Octanoate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1941	0.050
Bromuconazole (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1860	0.020

Bupirimate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1861	0.020
Buprofézine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1862	0.050
Butraline (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1126	0.040
Cadusaphos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1863	0.020
Captafol (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1127	0.020
Captane (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1128	0.040
Carbamazépine (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5296	0.01
Carbaryl (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1463	0.02
Carbendazime (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1129	0.020
Carbofuran-3-Hydroxy (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1805	0.025
Carbofuran (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1130	0.020
Carbophénothion (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1131	0.04
Carbosulfan (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1864	0.020
Carboxine (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2975	0.020
Carfentrazone-Ethyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2976	0.020
Chinométhionate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1865	0.020
Chlorbufame (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1336	0.040
Chlordane alpha (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	7010	0.020
Chlordane Béta (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1757	0.020
Chlordane gamma (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1758	0.020
Chlordane (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1132	0.01
Chlorfenvinphos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1464	0.020
Chlorméphos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1134	0.040
Chloroneb (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1341	0.040
Chlorothalonil (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1473	0.040
Chlorpropham (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1474	0.020
Chlorpyrifos Ethyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1083	0.020
Chlorpyrifos Méthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1540	0.020
Chlorthal Diméthyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2966	0.040
Chlortoluron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1136	0.020
Clethodim (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2978	0.050
Clodinafop-Propargyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2095	0.020
Clomazone (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2017	0.040
Cloquintocet Méxyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2018	0.100
Coumaphos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1682	0.050
Cyanazine (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1137	0.020
Cycloxydime (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2729	0.02
Cycluron (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1696	0.020
Cyfluthrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1681	0.020
Cyhalofop Butyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5569	0.020
Cyperméthrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1140	0.020
Deltaméthrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1149	0.020
Déméton (O+S) (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1550	0.100
Déméton S Methyl Sulfone (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1154	0.100
Déméton S Methyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1153	0.100
Desméthylisoproturon (IPPMU) (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2738	0.020
Desmétryne (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1155	0.020
Diallate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1156	0.050
Diazinon (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1157	0.040
Dichlobenil (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1679	0.050
Dichlofenthion (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1159	0.020
Dichlofuanide (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1360	0.040
Dichlofop Méthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1171	0.040
Dichlorvos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1170	0.040
Diclofénac Sodium Salt (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5349	0.01
Dicofol (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1172	0.020
Dieldrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1173	0.010

Diflufénicanil (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1814	0.020
Diméfuron (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1870	0.020
Dimétachlor (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2546	0.05
Diméthoate (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1175	0.050
Dinocap (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5619	0.050
Disulfoton (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1492	0.050
Diuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1177	0.020
Dodemorphe (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5622	0.020
Econazole Nitrate Salt (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	7119	0.01
Endosulfan Alpha (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1178	0.02
Endosulfan Béta (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1179	0.010
Endosulfan Sulfate (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1742	0.010
Endrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1181	0.01
Epiandrostérone (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5381	
EPTC (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1182	0.040
Erythromycine (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	6522	0.02
Esfenvalérate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1809	0.040
Estriol (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	6446	0.05
Estrone (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5396	0.01
Ethinylestradiol (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	2629	0.01
Ethion (Diethion) (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1183	0.020
Ethofumésate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1184	0.040
Ethoprophos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1495	0.040
Etiocholanolone (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5379	0.01
Etofenprox (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5624	0.020
Etoxazole (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5625	0.020
Famoxadone (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2020	0.020
Fénamidone (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2057	0.050
Fénazaquin (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2742	0.020
Fenchlorphos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1186	0.050
Fenhéxamide (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2743	0.050
Fénitrothion (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1187	0.040
Fénoxaprop Ethyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1973	0.040
Fenpropathrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1188	0.020
Fenpropidine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1700	0.050
Fenpropimorphe (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1189	0.050
Fenthion (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1190	0.040
Fipronil (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2009	0.010
Florasulam (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2810	0.020
Fluazifop-p-Butyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1404	0.050
Fludioxonil (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2022	0.040
Flumioxazine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2023	0.020
Fluoxétine Hydrochloride (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5373	0.01
Flurochloridone (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1675	0.040
Fluroxypyr Methyl Heptyl Ester (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2547	0.050
Flurprimidol (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2024	0.020
Flutolanil (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2985	0.020
Flutriafol (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1503	0.050
Folpel (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1192	0.020
Fonofos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1674	0.020
Formétanate Hydrochloride (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	1703	0.020
Formothion (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1504	0.040
Furalaxyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1908	0.050
Furathiocarbe (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2567	0.020
Glufosinate d'ammonium (HPLCGLY)		CMO_MT14	µg/L	2731	0.10
Glyphosate (HPLCGLY)		CMO_MT14	µg/L	1506	0.10
HCH Alpha (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1200	0.010

HCH Beta (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1201	0.010
HCH Delta (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1202	0.010
HCH Epsilon (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2046	0.010
HCH Gamma (Lindane) (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1203	0.010
Heptachlore Epoxyde (Somme des isomères) (Calcul)	(*)	Calcul	µg/L	1198	0.01
Heptachlore (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1197	0.01
Hepténophos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1910	0.020
Hexachlorobenzène (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1199	0.010
Hydraméthylhon (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	5644	0.020
Hydroxyatrazine (2 Hydroxy) (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1832	0.040
Hydroxyterbutylazine (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1954	0.020
Ibuprofène (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5350	0.01
Imazamétabenz-Méthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1911	0.050
Imazapyr (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2090	0.050
Imazaquine (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2860	0.020
Indoxacarbe (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5483	0.020
Iodofénphos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2025	0.020
Ioxynil Octanoate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1942	0.050
Iprodione (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1206	0.040
Isazofos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1976	0.040
Isodrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1207	0.010
Isophenphos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1829	0.040
Isoproturon (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1208	0.020
Isoxaflutole (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1945	0.020
Kresoxim Méthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1950	0.010
Lambda Cyhalothrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1094	0.020
Lénacile (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1406	0.05
Levonorgestrel (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	6770	0.02
Linuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1209	0.020
Lorazepam (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5374	0.01
MCPA-1-Butyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2745	0.05
MCPA-2-Ethyl Hexyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2746	0.050
MCPA-Butoxy Ethyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2747	0.050
MCPA-Ethyl-Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2748	0.050
MCPA-Methyl-Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2749	0.050
Mecoprop-1-Octyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2750	0.01
Mecoprop-2,4,4-Trimethyl Pentyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2751	0.050
Mecoprop-2-butoxy Ethyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2752	0.050
Mecoprop-2-Ethyl Hexyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2753	0.050
Mecoprop-2-Octyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2754	0.050
Mecoprop-Methyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2755	0.050
Mecoprop-n iso-Butyl Ester (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2870	0.050
Médroxyprogestérone (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5404	0.02
Mefénacet (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1968	0.040
Mefenpyr-diéthyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2930	0.020
Mégestrol 17 Acétate (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5403	0.05
Mepanipyrim (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5533	0.020
Mépronil (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1878	0.040
Mercaptodiméthur (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1510	0.02
Methabenzthiazuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1216	0.020
Méthomyl (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1218	0.01
Méthoxychlore (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1511	0.020
Métobromuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1515	0.020
Métoprolol Tartrate (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5362	0.02
Métoxuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1222	0.020
Metrafenone (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5654	0.020
Métronidazole (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	6731	0.02



Mévinphos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1226	0.040
Mirex (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	5438	0.04
Molinate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1707	0.020
Monolinuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1227	0.020
Naled (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1516	0.040
Napropamide (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1519	0.020
Naproxène (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5351	0.01
Naptalam (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1937	0.020
Nicosulfuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1882	0.020
Norflurazon Desméthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	2737	0.050
Norflurazon (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1669	0.050
Nuarimol (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1883	0.040
Oxadiargyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2068	0.100
Oxadiazon (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1667	0.020
Oxazepam (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5375	0.01
Oxydémeton Méthyl (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	1231	0.020
Oxyfluorène (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1952	0.100
Paracétamol (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5354	0.01
Parathion Ethyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1232	0.040
Parathion Méthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1233	0.040
Pencycuron (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1887	0.050
Pendimethaline (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1234	0.020
Penoxsulam (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	6394	0.020
Pentachlorobenzène (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1888	0.010
Perméthrine (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1523	0.020
Phorate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1525	0.040
Phosalone (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1237	0.040
Phosmet (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1971	0.020
Picolinafen (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5665	0.020
Picoxystrobine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2669	0.020
Piperonyl Butoxide (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1709	0.040
Prétilachlore (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1949	0.02
Procymidone (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1664	0.040
Profenophos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1889	0.040
Prométhryne (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1254	0.050
Prométon (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1711	0.040
Propachlor (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1712	0.040
Propamocarbe (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	6398	0.05
Propanil (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1532	0.040
Propaquizafop (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1972	0.040
Propargite (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1255	0.050
Propazine-2-Hydroxy (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	5968	123456
Propazine (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1256	0.020
Propétamphos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1533	0.040
Propoxur (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1535	0.02
Prosulfocarbe (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1092	0.040
Prosulfuron (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2534	0.020
Pyraclostrobine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2576	0.05
Pyridabène (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1890	0.040
Pyridate (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1259	0.050
Pyrimiphos Ethyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1260	0.040
Pyrimiphos Méthyl (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1261	0.040
Pyriproxyfen (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5499	0.020
Quinoxyfen (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2028	0.010
Quintozène (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1538	0.010
Rimsulfuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1892	0.02
Roxythromicine (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5423	0.01

Secbuméton (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1262	0.040
Silthiopham (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5609	0.02
Simazine 2 Hydroxy (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	1831	0.020
Simazine (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1263	0.02
Somme des DDT (Calcul)	(*)	CMO_MT02	µg/L	3268	0.01
Somme Endosulfan (Alpha+Béta+Sulfate) (Calcul)		Calcul	µg/L	1743	0.005
Spiroxamine (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2664	0.02
Stanolone (GCMSMEDIC)		CMO_MT02	µg/L	5383	0.01
Sulfaméthoxazole (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5356	0.02
Sulfosulfuron (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2085	0.020
Sulfotep (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1894	0.050
Tau-Fluvalinate (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1193	0.040
Tébufenpyrad (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1896	0.040
Tébutame (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1661	0.020
Tébutiuron (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1542	0.020
Terbacile (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1659	0.040
Terbumeton Desethyl (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2051	0.020
Terbuméton (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1266	0.020
Terbuphos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1267	0.020
Terbutryne (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1269	0.040
Terbutylazine Déséthyl (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	2045	0.020
Terbutylazine (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1268	0.020
Testostérone (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5384	0.02
Tétrachlorobenzène 1,2,3,4 (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2010	0.050
Tétrachlorobenzène 1,2,4,5 (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1631	0.010
Tétrachlorobenzène (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2735	0.050
Tétrachlorvinphos (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1277	0.040
Tétradifon (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1900	0.100
Thiafluamide (flufenacet) (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1940	0.020
Thifensulfuron Méthyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1913	0.100
Thiofanox Sulfone (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	5476	0.050
Thiofanox Sulfoxyde (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	5475	0.05
Thiofanox (HPLCMSONLINEPOS)	(*)	CMO_MT19	µg/L	1715	0.05
Thiométon (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2071	0.100
Thiophanate Méthyl (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	1717	0.02
Tolclofos Methyl (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	5675	0.020
Tolyfluanide (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1719	0.040
Tralomethrine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1658	0.020
Triadimenol (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	1280	0.100
Triallate (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1281	0.040
Triazophos (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1657	0.05
Tribénuron Méthyle (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2064	0.020
Trifloxystrobine (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2678	0.05
Trifluraline (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1289	0.01
Trimétoprime (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	5357	0.01
Triticonazole (HPLCMSONLINEPOS)		CMO_MT19	µg/L	2992	0.020
Tylosine (HPLCMSEQUANPOS)		CMO_MT51	µg/L	6523	0.02
Vinchlozoline (GCMS)	(*)	CMO_MT02	µg/L	1291	0.020
Zoxamide (GCMS)		CMO_MT02	µg/L	2858	0.030

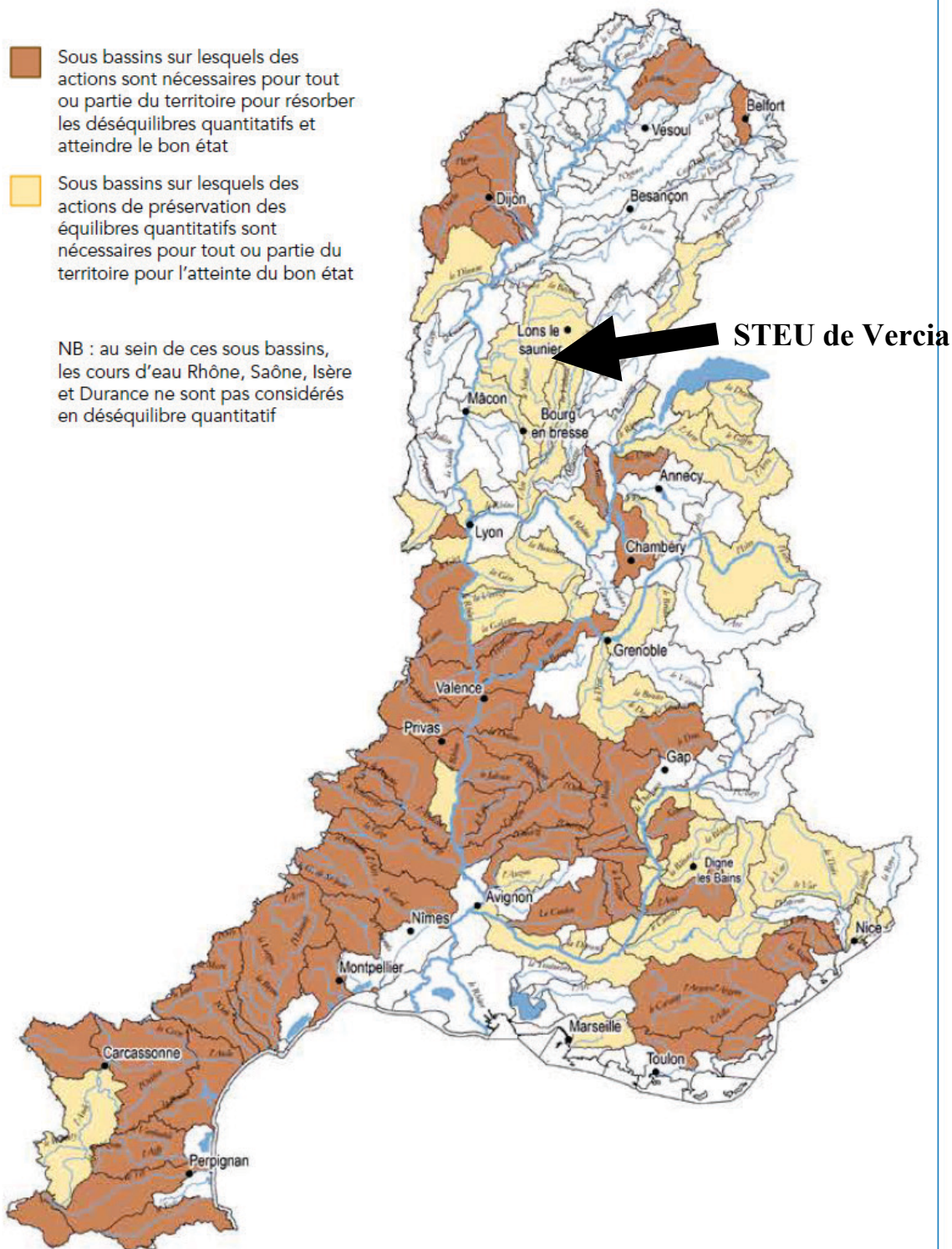
**ANNEXE 7** : Zones du bassin Rhône-Méditerranée-Corse considérées en déficit hydrique pour les eaux de surface (SDAGE 2016-2021)

**CARTE 7B**

**Actions relatives à l'équilibre quantitatif des eaux superficielles**

-  Sous bassins sur lesquels des actions sont nécessaires pour tout ou partie du territoire pour résorber les déséquilibres quantitatifs et atteindre le bon état
-  Sous bassins sur lesquels des actions de préservation des équilibres quantitatifs sont nécessaires pour tout ou partie du territoire pour l'atteinte du bon état

NB : au sein de ces sous bassins, les cours d'eau Rhône, Saône, Isère et Durance ne sont pas considérés en déséquilibre quantitatif









## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : CEDAT

DATE de SOUTENANCE : 16 Novembre 2016

Prénoms : Bruno

TITRE : Evaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites et moyennes stations d'épuration

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2016LYSEI117

Ecole doctorale : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon (EDA206)

Spécialité : Chimie, Procédés, Environnement

#### RESUME :

Dans un contexte de raréfaction de la ressource en eau, le traitement des eaux usées peut permettre de constituer des réserves d'eau durables et valorisables pour des usages variés tels que l'irrigation des cultures, la recharge de nappe phréatique ou encore une utilisation directe par les industries grandes consommatrices d'eau (cimenterie, aciéries...). Ainsi, la nécessité d'améliorer le traitement des eaux usées en sortie de STEU devient primordial afin d'assurer une qualité chimique et microbiologique de l'eau compatible avec sa réutilisation. Le traitement des micropolluants constitue notamment un nouveau défi pour les STEU. Si des projets de recyclage des eaux usées émergent pour les grandes STEU, le potentiel des petites ou moyennes STEU, qui constituent près de 90% des installations en France, reste inexploité à l'heure actuelle. Pour y remédier, les procédés d'oxydation avancée, notamment ceux basés sur l'UV, se présentent comme des solutions de traitement prometteuses. L'objectif de cette étude est de démontrer que la technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est efficace et économiquement réaliste pour la désinfection et l'élimination des micropolluants organiques dans ces petites et moyennes STEU. Dans une première phase, un pilote de laboratoire UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été évalué en conditions réelles (débit, matrice) sur des modèles bactériens et sur des micropolluants estrogéniques (E1, E2 et EE2) dans les eaux usées traitées d'une STEU. L'efficacité du traitement est comparée à celle de la photolyse seule. Il a été montré que le traitement UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet une amélioration de la désinfection en assurant une destruction des bactéries contrairement à la photolyse seule qui ne fait qu'inactiver les micro-organismes. D'autre part, les doses UV (< 600 mJ/cm<sup>2</sup>) et les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étudiées (30-50 mg/L d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) permettent d'abattre plus de 80% de l'ensemble des micropolluants ciblés et de l'activité biologique (estrogénicité) associée, sans former de sous-produits estrogéniques ou toxiques au regard des tests d'activité employés dans l'étude (YES et Vibrio Fisher). Parallèlement, il a été montré que le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également efficace pour éliminer plus de 70% des produits pharmaceutiques (diclofénac, ibuprofène et naproxène) à 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

Sur la base des paramètres de traitement établis en pilote de laboratoire, un prototype a été dimensionné pour la STEU de Vercia (filtre planté de roseaux, 1100 EH, Jura). Les conditions de traitement mises en œuvre (dose UV < 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 15 mg/L) ont permis d'obtenir une eau de très haute qualité bactériologique et des abattements des micropolluants suivis supérieurs à 90%. Cette expérimentation à échelle réelle a permis d'estimer le coût global de cette technologie à environ 0,28 €/m<sup>3</sup>. L'ensemble de ce travail de recherche conclue à l'efficacité et au fort potentiel de la technologie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le recyclage des eaux usées traitées des petites et moyennes STEU.

MOTS-CLÉS : UV, peroxyde d'hydrogène, Recyclage des eaux usées, micropolluants, POA, désinfection

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire Déchets, Eaux, Environnement Pollutions (DEEP)

Directeurs de thèse: Christine DE BRAUER et Hélène METIVIER

Président de jury : Patrick GERMAIN

#### Composition du jury :

BERNARD David	Maitre de conférence	Examineur
CHOUBERT Jean Marc	Charge de recherche (IRSTEA Lyon)	Examineur
DAGOT Christophe	Professeur des Universités (ENSIL – ESTER)	Rapporteur
DE BRAUER Christine	Professeur des Universités (INSA Lyon)	Directrice de thèse
HANNA Khalil	Professeur des Universités (ENCS)	Rapporteur
METIVIER Hélène	Maitre de conférence (INSA Lyon)	Co-directrice de thèse