



Caractérisation des dépôts de surface des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical. Rôle et évolution de la matière organique particulaire

Manon Kania

► To cite this version:

Manon Kania. Caractérisation des dépôts de surface des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical. Rôle et évolution de la matière organique particulaire. Ingénierie de l'environnement. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEI045 . tel-02068009

HAL Id: tel-02068009

<https://theses.hal.science/tel-02068009>

Submitted on 14 Mar 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 : 2018LYSEI045

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° EDA206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité / discipline de doctorat : Environnement

Soutenue publiquement le 01/06/2018, par :
Manon Kania

**Caractérisation des dépôts de surface
des filtres plantés de roseaux à
écoulement vertical. Rôle et évolution
de la matière organique particulaire**

Devant le jury composé de :

Feuillade, Geneviève Professeure (Université de Limoges)
Rousseau, Diederik Professeur (Université de Gent)
Blanc, Denise Maître de conférences (INSA Lyon)
Grasset, Laurent Maître de conférences HDR (Université de Poitiers)
Liu, Jianguo Professeur (Université de Tsinghua)
Molle, Pascal Ingénieur de recherche (IRSTEA Lyon)
Gourdon, Rémy Professeur (INSA Lyon)
Gautier, Mathieu Maître de conférences (INSA Lyon)
Michel, Philippe Gérant de la société SCIRPE

Rapporteuse
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

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

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCEL YON-UMR 5256 Equipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOU DOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Ecully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction ed_materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

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

[illegible]

Table des matières

REMERCIEMENTS	5
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	15
SIGLES ET ABBREVIATIONS	18
RESUME	19
ABSTRACT	20
INTRODUCTION GENERALE.....	21
[CHAPITRE I] SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	27
I.1. Une filière d'épuration adaptée aux petites collectivités: les filtres plantés ...	29
I.1.1. Contexte général de l'assainissement en France	29
I.1.1.1. Réglementation et législation	29
I.1.1.2. Filières de traitement adaptées aux petites collectivités	31
I.1.2. Présentation des STEU à filtres plantés	31
I.1.2.1. Généralités.....	31
I.1.2.2. Les différents types de filtres plantés	32
I.1.3. Spécificités des filtres plantés à écoulement vertical.....	34
I.1.3.1. Principaux mécanismes d'épuration dans les filtres plantés de roseaux (FPR) à écoulement vertical	34
I.1.3.2. Accumulation de dépôts de boues à la surface des FPR verticaux	36
I.2. Etat de l'art sur le dépôt de surface des FPR verticaux	38
I.2.1. Terminologie et perception dans la littérature scientifique	38
I.2.2. Rôles de la couche de boue de surface dans le fonctionnement des FPR verticaux.....	39
I.2.2.1. Propriétés hydrauliques et physiques	39
I.2.2.2. Risque de colmatage du filtre.....	40
I.2.2.3. Contribution aux performances épuratoires	42
I.3. Caractéristiques et évolutions de la matière organique.....	45
I.3.1. Composition biochimique des organismes vivants et de la matière organique inerte associée.....	45
I.3.1.1. Généralités.....	45
I.3.1.2. Principales familles de polymères dans la matière organique naturelle	46
I.3.2. Processus d'évolution de la matière organique	49
I.3.2.1. Biodégradation et minéralisation	49
I.3.2.2. Humification	50
I.3.2.3. Caractéristiques chimiques et physiques des substances dites humiques.....	55
I.3.2.4. Propriétés des substances humiques	58
I.3.3. Rôle de la matière organique dans la structuration des milieux poreux naturels et anthropisés	59

I.3.3.1.	Considérations préalables	59
I.3.3.2.	La matière organique, facteur important dans l'agrégation	60
I.3.3.3.	Rôle de la structure physique dans la protection de la matière organique	63
I.4.	Problématique des micropolluants dans les STEU	64
I.4.1.	Origine et familles d'intérêts	64
I.4.1.1.	Eléments traces métalliques	65
I.4.1.2.	Micropolluants organiques	67
I.4.2.	Elimination des micropolluants dans les STEU : mécanismes impliqués	68
I.4.2.1.	Généralités sur les performances des FPR	68
I.4.2.2.	Mécanismes d'élimination	69
[CHAPITRE II]	MATERIELS et METHODES	75
II.1.	Stations d'étude	77
II.1.1.	Description générale des stations	77
II.1.2.	Procédés étudiés	79
II.1.2.1.	Fonctionnement des procédés	79
II.1.2.2.	Caractéristiques des traitements additionnels	81
II.1.3.	Procédures d'échantillonnage et nature des échantillons prélevés	83
II.2.	Etudes au laboratoire	85
II.2.1.	Traitement des échantillons au laboratoire	85
II.2.2.	Sélection des micropolluants suivis pour le diagnostic préliminaire	85
II.2.2.1.	ETM	85
II.2.2.2.	Micropolluants organiques	86
II.2.3.	Protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses	87
[CHAPITRE III]	RESULTATS & DISCUSSION	91
III.1.	Préambule: performances des 14 stations sélectionnées pour l'étude	93
III.1.A1.	Nutrients removals in vertical flow constructed wetlands combined or not with biological and/or chemical treatment processes	97
III.1.A1.1.	Introduction	97
III.1.A1.2.	Materials and Methods	98
III.1.A1.3.	Results and Discussion	100
III.1.A1.4.	Conclusions	104
III.2.	Caractérisation des dépôts de surface	107
III.2.A2.	Study of aggregation in surface sludge deposits from 14 full-scale French constructed wetlands using particle size distribution and dynamic vapor sorption analyses	111
III.2.A2.1.	Introduction	112
III.2.A2.2.	Materials and methods	113
III.2.A2.3.	Results and discussion	118
III.2.A2.4.	Conclusion	128

III.2.A3. Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French VFCWs sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices.....	131
III.2.A3.1. Introduction.....	133
III.2.A3.2. Material and methods	134
III.2.A3.3. Results and discussion.....	138
III.2.A3.4. Conclusions	151
III.3. Evolution de la matière organique particulaire des dépôts de surface au sein d'une station AZOE-NP®	154
III.3.A4. Analytical indicators to characterize Particulate Organic Matter (POM) and its evolution in French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs)	157
III.3.A4.1.Introduction.....	159
III.3.A4.2. Materials and methods	160
III.3.A4.3. Results and discussion.....	165
III.3.A4.4. Conclusion	179
III.4. Rôle de la couche de boue dans la rétention des micropolluants	183
III.4.A5. Leaching behavior of major and trace metals from sludge deposits of a French vertical flow constructed wetland.....	187
III.4.A5.1. Introduction.....	189
III.4.A5.2. Materials and methods	190
III.4.A5.3. Results and discussion.....	194
III.4.A5.4. Conclusion	205
III.4.A6. An evaluation of trace contaminants retention in French vertical flow constructed wetlands through their analysis in surface sludge deposits	209
III.4.A6.1. Introduction.....	210
III.4.A6.2. Materials and Methods	211
III.4.A6.3. Results and discussion.....	216
III.4.A6.4. Conclusion	223
CONCLUSION GENERALE	225
PERSPECTIVES..	235
REFERENCES.....	239
ANNEXES.....	263

Table des tableaux

Tableau I.1: Comparaison des paramètres de fonctionnement des filtres horizontaux et verticaux FPR et avec traitements additionnels) (adapté de Boutin et al. 2007 ; Kim, 2014)	34
Tableau I.2: Principaux processus susceptibles de s'opérer dans les filtres plantés à écoulement vertical (Kim, 2014; Reddy & D'Angelo, 1997)	35
Tableau I.3 : Plages de valeurs des résistances hydrauliques de chaque couche constituant le 1er étage de FPR vertical (Molle, 2014)	40
Tableau I.4 : Propriétés physicochimiques des substances dites humiques (d'après Stevenson, 1994 ; Stevenson&Cole, 1999)	55
Tableau I.5: Concentrations élémentaires (%) (Stevenson & Cole, 1999) et abondance des principaux groupements fonctionnels dans les acides humiques et fulviques (mmol.g ⁻¹) (Steelnik, 1985)	56
Tableau I.6 : Propriétés générales des substances dites humiques et leurs effets dans le sol (d'après Kulikowska et al. (2015), An et al. (2015), Hattab et al. (2014), et Grosbellet, 2010))	59
Tableau I.7 : Normes relatives aux teneurs en métaux dans les boues d'épuration susceptibles d'être épandues (Arrêté du 8 janvier 1998 « épandage des boues des STEP », complété par les circulaires d'application des 14 mars 1999 et 18 avril 2005)	66
Tableau I.8 : Prépondérance relative de différents processus selon les valeurs de certaines constantes caractéristiques	72
Tableau II.1: Caractéristiques des stations de FPR verticaux étudiées	78
Tableau II.2 : Etapes de traitement constitutives de la filière dite classique et des 4 variantes de la filière Azoé® (adapté de Kim, 2014)	79
Tableau II.3 : Caractérisation des échantillons solides	88
Table III.A2.1: Process types, treatment chain and operational parameters in the 14 selected French VFCW plants	113
Table III.A2.2: Composition of sludge deposits from the selected VFCW plants. Results are given as g of OM or each element in 100g of DM	119
Table III.A2.3: Key parameters of particle size distribution in the surface sludge deposits	121
Table III.A2.4: Contents in different types of water (% of dry matter) and specific surface areas calculated from sorption isotherms (in m ² .g ⁻¹ of dry matter)	127
Table III.A3.1: Characteristics of the 14 French VFCW sewage treatment plants selected for the study	135
Table III.A3.2: General composition of sludge deposits samples	142
Table III.A3.3: RTGA, E1, E2 and RDSC values for 14 VFCW sludge deposits	148
Table III.A3.4: Correlation coefficients (and P-value) between the parameters of biological, chemical and thermal characterization. Correlation coefficients shown in bold were considered statistically significant, with P<0.05	148
Table III.A4.1: Origins of the samples from VER and COR treatment plants	162
Table III.A4.2: Organic matter (OM) contents (expressed in % w/w of dry matter) in suspended solids and sludge deposit samples, and RTGA index values calculated from the	

mass losses (expressed in g of dry matter) measured in thermal analyses from 200 to 400°C (mExo1) and 400 to 600°C (mExo2).....	169
Table III.A5.1: Organic Matter (OM) content and elemental composition of sludge deposit sample	194
Table III.A6.1: Characteristics of the four French VFCW	212
Table III.A6.2: Properties of the pharmaceutical and personal care products (PPCPs)...	214
Table III.A6.3: Properties of surfactants.....	215
Table III.A6.4: PPCPs concentrations analyzed in sludge deposits (this study) and in activated sludge (literature data), expressed in ng.g DM-1.....	217
Table III.A6.5: Surfactants concentrations analyzed in sludge deposits (this study) and in activated sludge (literature data), expressed in mg.kg DM-1.....	218
Table II.A6.6: Correlation coefficients describing relationship between the concentrations for the studied pharmaceuticals and sludge sample properties.....	222

Table des figures

[Figure I.1] Chronologie simplifiée de la législation et de la réglementation de l'eau en Europe et en France.....	29
[Figure I.2] Schémas de (a) filtre planté horizontal et (b) filtre vertical (documentation SCIRPE).....	33
[Figure I.3] Schéma en coupe du 1er étage d'un filtre planté vertical de type « système français ».....	36
[Figure I.4] Fréquence d'apparition des termes « sludge », « deposit », « organic matter » et « sediment » dans les filtres plantés de roseaux dans le titre des articles scientifiques publiés de 1985 à 2017 (moteur de recherche : Web of Science).....	39
[Figure I.5] Comparaison (a) des distributions de fréquences cumulatives des pores et (b) des occupations cumulatives des espaces interstitiels entre les graviers seulement et les graviers avec dépôt. (Kim & Forquet, 2016).....	42
[Figure I.6] Représentation schématique des processus impliqués dans la couche de boue de surface (Molle, 2014).	43
[Figure I.7] Constitution de la paroi cellulaire (adapté de Rubin, 2008).....	47
[Figure I.8] Représentation schématique de la lignine (Merdy et al., 2002).....	48
[Figure I.9] Représentation schématique de quatre modèles d'évolution de la matière organique proposés dans la littérature : (I) modèle classique d'humification, (II) théorie de préservation sélective, (III) théorie de la décomposition progressive et (IV) modèle conceptuel du continuum du sol (Lehmann & Kleber, 2015)	51
[Figure I.10] Modèles structuraux des acides humiques d'après (a) Schulten & Schnitzer, (1993), (b) Stevenson (1994) and (c) Andreux & Munier-Lamy (1994).....	57
[Figure I.11] Modèles structuraux des acides fulviques d'après (a) Matynia (2009), (b) Andreux & Munier-Lamy (1994), (c) Leenheer & Rostad (2004) and (d) Alvarez-Puebla et al. (2006).....	58
[Figure I.12] Modèle de formation des agrégats avec les principaux agents de liaison (d'après Tisdall & Oades, 1982).....	61
[Figure I.13] Modèle proposé par Tisdall & Oades (1982) en évolution du postulat de Oades (1984) sur la hiérarchie de formation des agrégats (d'après Six et al. (2004)).....	62

[Figure I.14] Contributions relatives des articles publiés concernant les FPR et portant sur l'étude de quatre principaux groupes de composés (métaux, pesticides, composés pharmaceutiques et détergents), recherchés sur une période de 1985 à 2017, avec Web of Science.	65
[Figure I.15] Schéma des mécanismes régissant le devenir des micropolluants (Pomiés et al., 2013).	69
[Figure II.1] Localisation des quatorze stations de filtres plantés de roseaux sélectionnées pour cette étude	77
[Figure II.2] Schéma simplifié d'une filière AZOE-NP® avec le dégrilleur, les deux postes de renouvellement (PR1 et PR2) et les deux étages de filtration. En position A, B et C se trouvent les traitements additionnels. Les numéros indiquent le sens de progression de l'effluent au sein du système (adapté de Kim, 2014)	81
[Figure II.3] Lit bactérien de la station Vercia et zoom sur le garnissage du lit bactérien	82
[Figure II.4] Exemple de cuve à chlorure ferrique sur une station de FPR.....	83
[Figure II.5] Prélèvements (a) des matières en suspension (tamisage) et (b) des boues à la surface du 1er étage (en haut) ; (c) échantillon de boues obtenu après pelletage avant l'élimination des rhizomes et graviers	84
[Figure II.6] Photo des échantillons après lyophilisation ou séchage à 35°C. Les échantillons présentés sont : des MES (a) d'entrée de station, (b) après passage dans le lit bactérien, (c) en entrée du filtre du 1er étage, et (d) de la boue après séchage et broyage	85
[Figure III.A1.1] Simplified diagrams of the five different process categories represented in the selected plants. [TF] and [FeCl3] show the "trickling filter" and "ferric chloride injection" stages, respectively.....	99
[Figure III.A1.2] Compilation of inlet/outlet parameters of treatment performance gathered from a series of monitoring campaigns conducted on 14 full-scale French VFCW sewage treatment plants integrating or not additional treatments. Data were obtained from this study or collected from previous work by Paing et al., 2004 and 2015; Morvannou et al., 2015.....	101
[Figure III.A1.3] TSS, COD, TN, KN and TP removal efficiencies in the four categories of process chains (Classical (C), AZOE® (AZOE), AZOE-P® (P), AZOE-N®(N), and AZOE-NP® (NP)).....	102
[Figure III.A1.4] PCA plots in the subspace defined by the first three principal components illustrating different parameters at inlet/outlet of 14 studied treatment plants: Top left: Plot of variables in dimensions 2 vs 1; Top right: plot of variables in dimension 2 vs 3; Bottom left: Plot of individual VFCW plants on dimensions 2 vs 1; Bottom right: Plot of individual VFCW plants in dimensions 2 vs 3.....	103
[Figure III.A2.1] Simplified diagram of VFCW plants selected showing [1] the presence or not of a sand trap, the possible pretreatment with: [2] a trickling filter and [3] a FeCl3 injection, and [4] the possible nitrogen treatment with a partially flooded stage of filter (from Kim et al., 2013).....	115
[Figure III.A2.2] Illustration of the method to calculate aggregation rate from particle size distribution curves with and without ultrasounds application, with aggregation rate = "Hatched surface" / "Greyed surface" (adapted from Badin et al., 2009).....	117
[Figure III.A2.3] Frequency curves of particle size distribution obtained by laser diffractometry of sludge samples in suspension in the outflow effluent previously filtered	

at 0.45 μm (Solid line: non-sonicated suspensions; dotted lines: suspensions sonicated for 1 min at 50 W).....	120
[Figure III.A2.4] Correlation between the level of aggregation of the 14 sludge samples and (a) OM contents and (b) the number of years of operation of the plants of origin...	123
[Figure III.A2.5] Plot of variables on the correlation circle (a) and PCA plot of individual data (b), illustrating the possible factors of influence of aggregation in sludge deposits.	125
[Figure III.A2.6] Water sorption isotherms of sludge deposits from young (< 1 y, COR and RAM) or older French VFCW plants (VER and MAT, resp. 11 and 5 years).....	127
[Figure III.A3.1]. Organic matter contents of the surface sludge deposits versus operating time of their VFCW plants of origin. Blue dots: Classical system with no additional treatment. Green dots: additional treatment on trickling filter only. Red dots: trickling filter and FeCl_3 addition.....	139
[Figure III.A3.2] Aerobic biodegradation measured over 14 days of incubation at 30°C on the surface sludge deposits sampled from French VFCW sewage treatment plants of different types. Classical system with no additional treatment (blue bars); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and FeCl_3 addition (red).....	143
[Figure III.A3.3] Distribution of organic carbon in sludge deposits (SD) organic fractions, and humification rate measured in the 14 VFCWs sludge deposits. Classical system with no additional treatment (blue); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and FeCl_3 addition (red).....	145
[Figure III.A3.4] Mass loss (a) and differential scanning calorimetry (b) profiles recorded for the surface sludge deposits from 14 French VFCW sewage treatment plants. Classical system with no additional treatment (blue); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and FeCl_3 addition (red).....	146
[Figure III.A3.5] Differentiation of sludge samples according to their indices related to the stability and maturity of the OM. Each sample is represented with a circle whose center is positioned according to the biodegradation rate and humification rate of the samples, and diameter is proportional to their RTGA indices. Classical system with no additional treatment (blue); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and FeCl_3 addition (red).....	149
[Figure III.A3.6] CFULIS/CHULIS against CHULIS+FULIS/TOC for natural wetlands (aquatic wetlands, peatlands and wet meadows), activated sludges and the 14 sludge deposits of this study.....	151
[Figure III.A4.1] Simplified diagram of AZOE-NP® process in the selected French VFCW plants (adapted from Kim et al., 2013). The numbers show the successive stages of the treatment line: [1] gridding/sieving; [2] aerobic biological trickling filter; [3] FeCl_3 injection, and [4] first stage filter cells. The letters show the locations of the sampling spots, as explained in Table III.A4.1.....	161
[Figure III.A4.2] Illustration of the regions defined to exploit 3D EEM fluorescence spectra with associated types of organic constituents (after Chen et al., 2003; He et al., 2011; Jimenez et al., 2014). Regions I and II correspond to aromatic amino-acids, peptides and related compounds; Region III to fulvic-like acids; Region IV to low-molecular size compounds such as microbial metabolites, proteins and related compounds, and Region V corresponds to lignocellulosic and humic-like acids.....	164
[Figure III.A4.3] Mass loss (top), DTG (middle) and DSC (bottom) profiles for the suspended solids and sludge deposits from (a) VER plant and (b) COR plant.....	167
[Figure III.A4.4] Fractionation of particulate organic matter (POM) according to the extractability of its constituents in the Suspended Solids (SS) and Sludge Deposits (SD)	

from VER (top) and COR (bottom) French VFCW plants. Results are expressed in (a) % w/w of cumulated extracted organic matter, and (b) in g of TOC per g of DM.....	171
[Figure III.A4.5] 3D EEM fluorescence spectra collected from aqueous fractions of particulate organic matter (from top to bottom: (a) SPOM, (b) REOM, (c) SEOM and (d) HEOM fractions) extracted from inflow suspended solids (SSi, left) and sludge deposits (SD, right) sampled from VER plant.....	173
[Figure III.A4.6] 3D EEM fluorescence spectra collected by analyzing the SEOM aqueous extracts obtained from COR's samples (from left to right: (i) inflow suspended solids (SSi), (ii) suspended solids from trickling filter outlet (SSTF) and (iii) after FeCl ₃ injection (SSTF-Fe), and sludge deposits (SD)).....	174
[Figure III.A4.7] FTIR spectra collected from (a) inflow suspended solids (SSi) and sludge deposit (SD) from VER plant, and (b) inflow suspended solids (SSi), suspended solids at the outlet of the biological trickling filter (SSTF), suspended solids after FeCl ₃ injection (SSTF-Fe), and sludge deposit (SD) from COR plant.....	175
[Figure III.A4.8] $\delta^{13}\text{C}$ (top), $\delta^{15}\text{N}$ (middle) and $\delta^2\text{H}$ (bottom) isotopic ratios measured in suspended solids samples and sludge deposits SD from (a) VER plant and (b) COR plant.....	178
[Figure III.A5.1] Distribution of (a) major elements and (b) trace elements in sludge deposits as evaluated by sequential chemical extraction.....	196
[Figure III.A5.2] Acid / alkaline titration curve of the sludge deposits sample.....	197
[Figure III.A5.3] Leaching behavior of major elements and S and P from sludge deposit sample at equilibrium with water at room temperature and different pH values. Results were represented with: leachable fraction (black points) and total content (red line) (axis at left), and % released of total content (grey dashes) (axis at right).....	199
[Figure III.A5.4] Leaching of target trace elements from sludge deposit sample at equilibrium with water at room temperature and different pH values. Results were represented with: leachable fraction (black points) and total content (red line) (axis at left), and % released of total content (grey dashes) (axis at right).....	201
[Figure III.A5.5] Leaching of organic matter from sludge deposit sample at equilibrium with water at room temperature and different pH values. L/S ratio = 10 L/kg; contact time: 48h (a) cumulated release of dissolved total and organic carbon and (b) A1 (A465/A665) index of dissolved organics; SUVA (L.mg ⁻¹ .m ⁻¹) and aromaticity of dissolved organics.....	203
[Figure III.A5.6] Leaching profiles of selected trace metals from bottom ash (blue dots, from Gonzalez et al., 2014) and sludge deposit (black dots, this study).....	205
[Figure A] Marqueurs d'évolution de la matière organique dans les dépôts de filtres plantés verticaux avec (1) le taux de matière organique, (2) le taux d'agrégation, (3) le taux de biodégradation, (4) le taux d'humification et (5) RTGA. Avec en zone verte, les caractéristiques des boues en conditions « normales » de fonctionnement	234

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Cette thèse a conduit aux publications et autres communications suivantes :

ARTICLES en revues à comité de lecture

Kania, M., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R. (2018) Study of aggregation in surface sludge deposits from 14 full-scale French constructed wetlands using particle size distribution and dynamic vapor sorption analyses. *Water Science & Technology*, 77(1), 79-90.

Kania, M., Gautier, M., Ni, Z., Bonjour, E., Guegan, R., Michel, P., Jame, P., Liu, J., Gourdon, R. (2018) Analytical indicators to characterize Particulate Organic Matter (POM) and its evolution in French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs). *The Science of the Total Environment*, 622-623, 801-813.

Kania, M., Gautier, M., Imig, A., Michel P., Gourdon, R. Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French VFCWs sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices. *Soumis à Science of the Total Environment en Avril 2018*.

Kania M., Gautier, M., Lupsea-Toader M., Merlot L., Quaresima M.- C., Gourdon R. Leaching behavior of major and trace metals from VFCW surface sludge deposits. *Soumis à Science of the Total Environment en Avril 2018*.

Kania, M., Gautier, M., Wiest, L., Michel, P., Vulliet, E., Gourdon, R. An evaluation of trace contaminants retention in French vertical flow constructed wetlands through their analysis in surface sludge deposits.

CONFERENCES ORALES en congrès nationaux et internationaux

Kania, M., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R., La matière organique particulaire : un indicateur de l'état des dépôts de surface des filtres plantés de roseaux ? – 4^{ème} séminaire du Réseau Matière Organique, Trégastel-Castel Sainte-Anne, France, 4-7 février 2018.

Gourdon, R., Kania, M., Gautier, Kim, B., M., Michel, P., Treatment of domestic wastewater from small cities on vertical flow constructed wetlands (VFCWs) –4th Congrès International de Géotechnique - Ouvrages –Structures, Ho Chi Minh City, Vietnam, 26-27 October, 2017.

Kim, B., Kania, M., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R., Nutrients removals in vertical flow constructed wetlands combined or not with biological and/or chemical treatment processes - 14th International IWA Conference on Sustainable Solutions for Small Water and Wastewater Treatment Systems, Nantes, France, 22-26 Octobre 2017.

Kania, M., Gautier, M., Wiest, L., Michel, P., Vulliet, E., Gourdon, R., Micropollutants in sludge deposits of French Vertical Flow Constructed Wetlands treating domestic wastewater - *7th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, Big Sky Resort, Montana, USA, 21-25 August 2017.

Kania, M., Gautier, M., Michel, P., Kim, B., Gourdon, R., Physico-chemical characteristics of surface sludge deposits from French VFCW plants - *7th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, Big Sky Resort, Montana, USA, 21-25 August 2017.
Kania M., Gautier, M., Merlot L., Lupsea-Toader M., Kim, B., Michel, P., Banc, D., Gourdon R., Investigation of heavy metals leaching from French VFCWs sludge deposit to evaluate potential risks associated to land application - *7th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, Big Sky Resort, Montana, USA, 21-25 August 2017.

Kim, B., Kania, M., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R., Phosphorus within surface sludge deposit of vertical flow constructed wetland: from retention to recovery - *7th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, Big Sky Resort, Montana, USA, 21-25 August 2017.

Michel, P., Kim, B., Kania, M., Gautier, M., Gourdon, R., Analysis of inlet-outlet data from French VFCWs and AZOE Process: Industrial feedback from 20 full-scale plants - *7th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, Big Sky Resort, Montana, USA, 21-25 August 2017.

Kania, M., Gautier, M., Kim, B., Wiest, L., Michel, P., Vulliet, E., Gourdon, R., Pollutants retention in surface sludge deposits of vertical flow constructed wetlands treating domestic wastewater – *14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*, Lyon, France, 26-30 June 2017.

Kania, M., Gautier, M., Aubin, J.-B., Michel, P., Gourdon, R., Comparative characterization of sludge surface layer samples from different types of VFCWs - *15th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Gdansk, Poland, 4-9 September 2016.

Gourdon, R., Kania, M., Gautier, Kim, B., M., Michel, P. Suivi du traitement du carbone, azote et phosphore et des micropolluants dans des eaux usées par une installation en fonctionnement de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical : C, N, P et micropolluants - *Colloque Environnement Déchets & Développement Durable, Lomé (Togo)*, 7-11 mars 2016, 8p.

Kania, M., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R., Effects of influent pre-treatments by biological trickling filter and FeCl₃ injection on the characteristics of sludge surface deposit from VFCW municipal units treating domestic wastewaters. – *6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control*, York, UK, 13-18 September 2015.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHES

Kania, M., Gautier, M., Aubin, J.-B., Michel, P., Gourdon, R., Factors of influence of surface sludge formation and evolution in vertical flow constructed wetlands – *Journée scientifique de l'ED Chimie de Lyon, France, 2016*. Présentation d'un poster.

SIGLES ET ABBREVIATIONS

Abréviations et acronymes*	Significations françaises	Significations anglaises
AF [FULIS]	Acide fulvique	Fulvic-like substances
AH [HULIS]	Acide humique	Humic-like substances
[ANC]		Acid Neutralization Capacity
[BNC]		Basic Neutralization Capacity
COT [TOC]	Carbone organique total	Total organic carbon
[DOC]		Dissolved organic carbon
[DIC]		Dissolved inorganic carbon
C _{Tot}	Carbone total	
DBO ₅ [BOD ₅]	Demande biologique oxygène sur 5 jours	en Five-day biochemical oxygen demand
DBO ₁₄ [BOD ₁₄]	Demande biologique oxygène sur 14 jours	en Biochemical oxygen demand
DCO [COD]	Demande chimique oxygène	en Chemical oxygen demand
EH [PE]	Equivalent habitant	Population equivalent
ETM	Elément trace métallique	
FPR [CW]	Filtres plantés de roseaux	Constructed wetland
[VFCW]	Filtre à écoulement vertical	Vertical flow CW
LB [TF]	Lit bactérien	Trickling filter
LSPR [SDRB]	Lits de séchage plantés de roseaux	Sludge drying beds
MES [TSS]	Matières en suspension	Suspended solids
[SS _i]		Suspended solids
[SS _{TF}]		Suspended solids
[SS _{Fe-TF}]		Suspended solids
MO [OM]	Matière organique	
[POM]	Matière organique particulaire	Particulate organic matter
N ₂	Diazote	
N _{org}	Azote organique	
NH ₄ -N	Azote ammoniacal	
NO ₂	Nitrite	
NO ₃ -N	Azote nitrique	
N _{Tot} [TN]	Azote total	Total nitrogen
NTK [NK]	Azote Kjeldahl total	Kjeldahl nitrogen
PTot [TP]		
[SD]		
S _{Tot}	Soufre total	
STEU	Stations de traitement des eaux usées	

*Abréviations en anglais mises entre crochets

RESUME

Dans les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical, la percolation des eaux usées à travers le milieu filtrant entraîne la rétention physique des matières en suspension à la surface des filtres, et leur accumulation conduit à la formation d'une couche de boue principalement sur le premier étage des filtres. Longtemps considérée comme un facteur de risque de colmatage, cette couche de surface est aussi un compartiment majeur de la performance du système. Dans l'objectif de mieux connaître la nature et l'évolution des dépôts qui la constituent, des échantillons issus de 14 stations en fonctionnement ont été prélevés pour analyser notamment la nature de leur matière organique particulaire et son évolution.

Les résultats ont montré que les dépôts de stations de plus de trois ans de fonctionnement tendent vers un état similaire, caractérisé par la présence de composés organiques stables et complexes et par une plus faible réactivité de la matière organique particulaire. Les dépôts provenant de stations de moins d'un an de fonctionnement présentent une signature particulière, caractérisée par une matière organique réactive et peu mature.

En complément de cette évolution en surface du filtre, la matière organique particulaire des eaux usées entrantes peut également subir des modifications au sein du processus d'un filtre planté de roseaux. La présence d'un lit bactérien comme traitement additionnel participe à l'hydrolyse et à la transformation de la matière organique particulaire par des processus de minéralisation et d'humification. L'ajout de chlorure ferrique favorise l'agrégation de la matière.

Enfin, des polluants organiques et métalliques d'intérêt ont fait l'objet d'une première quantification dans ces dépôts afin d'estimer leur rétention pour mieux appréhender les risques potentiels en cas de dysfonctionnement ou d'épandage. L'étude du comportement à la lixiviation en fonction du pH a permis de mettre en évidence que la libération de certains éléments traces est liée à celle de la matière organique.

ABSTRACT

The percolation of unsettled wastewater in French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs) causes the formation of a sludge layer at the surface of the first stage filter due to the retention of sludge deposits. Although the growth of this layer over the years of operation is a potential source of clogging risks, it also largely contributes in the performance of the system, depending on its properties. In order to better understand these phenomena, surface sludge deposits samples taken from 14 VFCW sewage treatment plants were collected and analyzed.

Results showed that the structure and composition of the sludge deposits from treatment plants with more than three years of operation time were remarkably similar, characterized by the presence of stable and complex organic compounds and a low reactivity and biodegradability of the particulate organic matter. Deposits from treatment plants with less than one year of operation time were composed of more reactive and less mature organic matter.

The particulate organic matter of the inflow wastewater was also shown to undergo modifications within the treatment chain of the vertical flow constructed wetland. The implementation of a biological trickling filter as an additional treatment prior to the filter stages was found to induce the transformation of soluble and particulate organic matter through mineralization and hydrolysis, and to contribute to humification probably by the detachment of biofilm fragments. The injection of ferric chloride used to precipitate phosphates was found to promote aggregation within the sludge deposits.

Finally, the role of the sludge layer in the retention of a selection of organic and metallic pollutants in VFCW systems has been evaluated by analyzing sludge deposits samples. Detergents were found at higher concentrations than PCPP. The potential release of the sorbed contaminants was studied using leaching tests as a function of pH. Results showed that the release of some trace metals (mostly copper) was governed by the leaching behavior of organic matter.

INTRODUCTION GENERALE

En France, les Filtres Plantés de Roseaux (FPR) sont les procédés de traitement des eaux usées domestiques les plus utilisés pour les petites collectivités. En 2016, plus de 4200 stations étaient installées sur le territoire français (Forquet, 2018). Les nombreux avantages offerts par ce procédé, tels que la simplicité de fonctionnement et les faibles coûts d'installation, d'exploitation et de maintenance, en font la technique la plus utilisée pour les petites collectivités (Sundaravadivel & Vigneswaran, 2001). La configuration la plus retrouvée en France, dite « système français classique », est composée de deux étages de filtres verticaux successifs, où le premier étage est alimenté par des eaux usées non décantées et seulement dégrillées. Des variantes se sont cependant développées dans lesquelles des étapes complémentaires ont été ajoutées, notamment pour répondre aux exigences du traitement de l'azote et du phosphore. C'est ainsi que la société SCIRPE, partenaire de la thèse, a développé sous la désignation AZOE® un ensemble de solutions techniques visant à optimiser le traitement de la charge organique, mais aussi de l'azote et du phosphore (brevets: FR2900921A1 ; EP1857419A1 ; WO201215026A2). La filière AZOE® a la particularité d'intégrer un traitement biologique additionnel des eaux usées sur un lit bactérien aérobie, préalable au traitement sur deux étages successifs de filtres plantés. A partir de cette configuration originale, d'autres évolutions techniques ont également vu le jour. Notamment, une étape de précipitation du phosphore par injection de chlorure ferrique en sortie du lit bactérien est proposée dans le procédé AZOE-P® et/ou encore, l'immersion partielle des filtres verticaux des deux étages dans les procédés AZOE-N® ou AZOE-NP®. Ces deux dernières configurations sont destinées à optimiser l'élimination de l'azote par nitrification en zone supérieure aérée des filtres puis dénitrification en zone inférieure immergée en conditions anoxiques.

L'intérêt pour les système de filtres plantés a commencé au début des années 80 puis a augmenté de façon exponentielle vers le début des années 2000 (Masi et al., 2017). Ce développement s'est accompagné d'un effort de recherche important des sociétés impliquées dans le domaine en lien avec les centres et laboratoires de recherche, visant notamment à mieux comprendre le fonctionnement des procédés pour atteindre les meilleures performances d'épuration. Les apports de la recherche ont permis le perfectionnement de la filière et en retour ces évolutions ont généré de nouvelles questions de recherche, notamment sur la description globale de ces systèmes, qui reste difficile, tant les processus mis en jeu sont complexes et couplés.

Quelle que soit la configuration du système de filtres à écoulement vertical, classique ou combinée à d'autres procédés de traitement, la percolation des eaux usées brutes à travers les filtres du premier étage entraîne la formation d'un dépôt de boue en surface, due à la rétention des matières en suspension. Cette couche de boue peut atteindre une épaisseur conséquente après un certain temps de fonctionnement de la station, avec un taux d'accumulation d'environ 2-3 cm par an (Molle, 2014, Kim, 2014). Longtemps considérée comme principale cause du risque de colmatage du filtre (Knowles et al., 2011; Nivala et al., 2012), son rôle dans l'efficacité du système est de plus en plus étudiée. En effet, cette couche est aussi le siège de processus d'épuration et améliore entre autres l'efficacité de la filtration, le temps de rétention des eaux usées entrantes et assure la rétention de certains polluants tels que le phosphore (Chazarenc & Merlin, 2005; Kim

et al., 2013b; Kim et al., 2014; Molle, 2014). Comme l'a souligné Molle (2014), les charges hydrauliques et organiques, ou encore les conditions opératoires du système, doivent être parfaitement contrôlées pour assurer une minéralisation de la matière constitutive du dépôt sur le filtre, afin que le dépôt n'induisse pas des problèmes de limitation du transfert d'oxygène ou d'écoulement gravitaire des eaux. Malgré les évolutions récentes d'appréciation du rôle de la couche de boues de surface, sa nature et ses caractéristiques intrinsèques restent encore mal connues. En parallèle, en France, de nombreuses stations ont aujourd'hui une durée d'exploitation de plus de 10 ans, et les couches de boue atteignent des épaisseurs conséquentes. Il est donc nécessaire de progresser dans la caractérisation de cette couche et de la matière qui la constitue, pour garantir la maîtrise de la filière et des objectifs de traitement qui lui sont fixés sur le moyen et long termes.

Cette thèse s'inscrit dans cette démarche générale. Le premier objectif est de mieux définir la matière constitutive des dépôts, et plus particulièrement la matière organique particulaire. Dans ce but, des dépôts de surface provenant de 14 stations de filtres plantés verticaux ont été prélevés puis caractérisés finement. La comparaison des résultats a permis d'estimer dans quelle mesure les caractéristiques spécifiques du système influencent la nature du dépôt. Ensuite, une attention particulière a été portée sur les spécificités des procédés AZOE®, à savoir la présence d'un lit bactérien et/ou d'un ajout de chlorure ferrique, pour évaluer leur influence éventuelle sur la transformation de la matière organique particulaire qui se dépose sur le filtre. Après cette phase de caractérisation intrinsèque des dépôts, un travail a été réalisé autour de la rétention des micropolluants organiques et métalliques au sein de la matière constitutive. L'objectif était d'obtenir des informations sur les phénomènes d'adsorption de polluants par le dépôt de surface, pour à la fois mieux comprendre le rôle du dépôt dans les performances épuratoires, mais également mieux appréhender le devenir de ces boues après extraction.

Ce mémoire est constitué de six chapitres.

Le premier chapitre propose une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur le fonctionnement des filtres plantés de roseaux. Il intègre un focus sur les travaux déjà entrepris sur les dépôts de surface et les mécanismes possibles d'évolution de la matière organique au sein des FPR. Cette partie fait également un état des lieux sur la problématique des micropolluants organiques et métalliques dans les stations d'épuration urbaines, et notamment les mécanismes d'élimination de ces micropolluants.

Dans un second chapitre (matériel et méthodes), les stations de traitement et les échantillons étudiés ainsi que les méthodes et outils analytiques sont présentés de manière synthétique.

Le troisième chapitre constituant la partie « résultats et discussion » de la thèse, est construit à partir de publications ou autres communications issues du travail. Il est composé d'un préambule sous forme d'article à soumettre, et de trois parties construites sur la base de cinq articles scientifiques dont deux sont publiés en revues à comité de lecture, un soumis, et deux en voie de l'être.

Le préambule décrit le fonctionnement et les performances des stations d'épuration étudiées. Il permet d'avoir des informations sur la nature de l'effluent d'entrée. La première partie du chapitre, rassemblant deux articles scientifiques, porte

sur la caractérisation physicochimique comparative des boues provenant de quatorze filtres plantés verticaux mettant en œuvre des procédés différents dans des stations dont les durées d'opération varient de moins d'un an à plus de onze. Le premier article a été publié dans le journal *Water Science & Technology* en 2018 et le deuxième a été soumis au journal *Science of the Total Environment* en avril 2018.

La deuxième partie comprend un article scientifique publié en 2018 dans la revue *Science of the Total Environment* portant sur l'évolution de la matière organique particulaire depuis les eaux usées jusqu'aux dépôts prélevés. Les évolutions tout au long de la chaîne de traitements, notamment après les traitements additionnels tels que le lit bactérien et l'injection de chlorure ferrique, ont également été étudiées.

La dernière partie rassemble des résultats relatifs à l'étude de la distribution et la mobilité des éléments traces métalliques dans la couche de boue et des premiers infos sur la rétention de micropolluants organiques émergents (résidus pharmaceutiques et détergents) dans les boues de surface.

Enfin, ce manuscrit se termine par une discussion générale qui fait la synthèse des contributions scientifiques de la thèse et propose une réflexion sur le lien entre les caractéristiques physicochimiques de la matière constitutive des différents dépôts, les performances du système (rétention de polluants, nature de la matière organique), et les conditions opérationnelles de chaque système.

[CHAPITRE I] SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

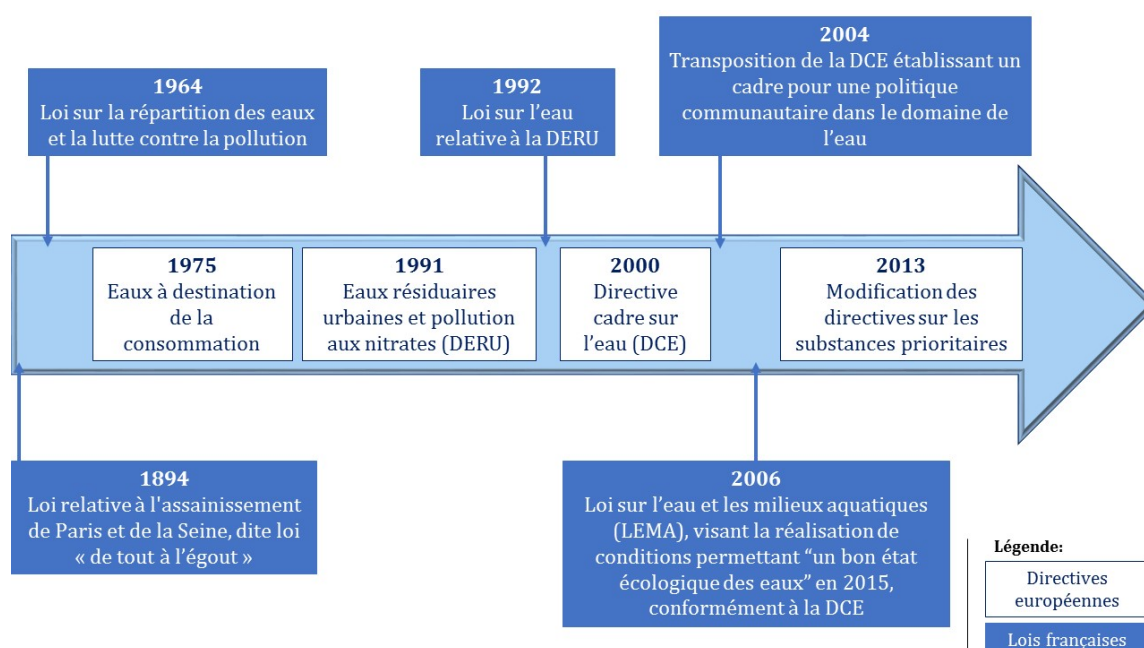
I.1. Une filière d'épuration adaptée aux petites collectivités: les filtres plantés

I.1.1. Contexte général de l'assainissement en France

I.1.1.1. Réglementation et législation

Après un constat alarmant sur la qualité des eaux continentales superficielles dans les années 60 en France, la mise en place de la loi sur l'eau de 1964 a été une première étape vers une meilleure gestion des ressources en eau avec l'instauration de six Agences de l'eau en France, organisées par bassin hydrographique. Cette loi introduit également le principe "pollueur-payeur" avec la mise en place de redevances perçues par les agences de bassin (Figure I.1).

La gestion des eaux usées a été renforcée par la traduction en droit français de deux directives européennes: la directive «Eaux Résiduaires Urbaines (DERU)» en 1991 (n°91/271/CEE) et la directive cadre sur l'eau en 2000 (2000/60/CE) qui ont conduit aux textes législatifs français de la loi sur l'eau (1992) et la loi sur l'eau et les milieux aquatiques (LEMA, 2006) (Figure I.1).



[Figure I.1] Chronologie simplifiée de la législation et de la réglementation de l'eau en Europe et en France.

La DERU européenne de 1991, et dans un second temps la loi sur l'eau française de 1992, ont considérablement étendu le contenu des obligations des communes, et notamment ont intégré la notion d'« agglomération » en matière d'assainissement. Elle est définie comme une zone dans laquelle « la population ou les activités économiques sont suffisamment concentrées pour qu'il soit possible de collecter les eaux usées pour les acheminer vers un système d'épuration unique » (décret 94- 469 du 3 juin 1994). Ainsi, la collecte et le traitement des eaux résiduaires urbaines sont imposées à ces agglomérations en fonction de leur taille. De plus, les directives et lois permettent également de délimiter des « zones sensibles » à l'eutrophisation pour lesquelles un traitement plus poussé est nécessaire. Au niveau national, la loi sur l'eau de 1992 institue la ressource en eau comme « patrimoine commun de la nation ». Par ailleurs, cette loi établit comme documents de planification les Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE).

L'arrêté du 21 juillet 2015, révisant celui du 22 juin 2007, impose des niveaux de traitement précis selon la taille de la station de traitement des eaux usées (STEU), en vue d'atteindre un bon état écologique des eaux superficielles et souterraines, fixé par la directive cadre sur l'eau de 2000 (DCE). Ces contraintes de traitement ont permis de distinguer deux catégories de stations :

- ✎ des STEU recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à $120 \text{ kgDBO}_5 \cdot \text{j}^{-1}$ (devant obtenir des rendements d'épuration minima de 60% pour la DBO_5 et la DCO, et de 50 % pour les MES),
- ✎ des STEU avec une charge organique entrante supérieure à $120 \text{ kgDBO}_5 \cdot \text{j}^{-1}$ ayant des contraintes de rejet et d'efficacité de traitement souvent plus fortes, avec par exemple un abattement de l'ordre de 80% de la DBO_5 entrante).

Ces deux cas correspondent schématiquement à :

- ✎ des stations de taille comprise entre 200 et 2000 EH,
- ✎ des stations de taille supérieure à 2000 EH.

D'autre part, la DCE de 2000 introduit les notions de « substances dangereuses prioritaires » dont les rejets devraient être arrêtés d'ici 2020 au sein de normes de qualité environnementale que les Etats membres doivent respecter. Elle a été renforcée sur cet aspect en 2008 et modifiée en 2013, notamment avec l'introduction de douze nouvelles substances, qui viennent compléter la liste des 33 substances prioritaires.

Par conséquent, au-delà de l'aspect économique, le choix de la filière de traitement des eaux usées à utiliser se fait également selon les charges reçues et les différentes contraintes imposées par le cadre réglementaire et législatif.

I.1.1.2. Filières de traitement adaptées aux petites collectivités

Les STEU de capacité inférieure à 2000 EH, souvent installées dans des zones rurales, peuvent utiliser différentes techniques de traitement. Au début du 21^{ème} siècle, les traitements par lagunage et par boues activées étaient couramment les plus utilisés dans les communes de moins de 2000 EH. Au cours de cette période, les filtres plantés ont connu un développement exponentiel, pour représenter 11% des stations en 2010 (Golla et al., 2010), puis 15% en 2012 (Molle, 2012). Désormais, avec plus de 4200 stations implantées sur le territoire français, c'est le procédé le plus utilisé par les petites collectivités en France (Bellin, 2016; Molle, 2014). Il est particulièrement adapté aux collectivités rurales (moins de 2000 EH) et aux zones d'habitat dispersé, voire à l'assainissement autonome.

I.1.2. Présentation des STEU à filtres plantés

I.1.2.1. Généralités

Les filtres plantés sont des systèmes extensifs de traitement des eaux. L'appellation « extensif » provient du fait que ces techniques fonctionnent à des charges appliquées par unité de surface bien plus faibles que les systèmes intensifs. La surface d'implantation requise est de 4 à 8 m²/EH avec une surface utile de 2 à 2,5 m²/EH. Le système dit « français » comporte deux étages de filtres. Le premier étage nécessite généralement une surface d'au moins 1,2 à 1,5 m²/EH (en France, on trouve en moyenne 1,2 m²/EH, avec un maximum de 4,7 m²/EH), alors que le deuxième étage est généralement de l'ordre de 0,8 à 1 m²/EH (0,8 m²/EH en France en moyenne, avec un maximum de 3,6 m²/EH) (Boutin, 1987; Molle et al., 2004). Ces systèmes sont également appelés « marais artificiels » (« constructed wetlands » en anglais) car ils sont conçus comme des écosystèmes artificiels qui reproduisent de manière optimisée les processus d'autoépuration des milieux humides naturels (Knight et al., 2001; Sundaravadivel & Vigneswaran, 2001; Vymazal, 2010).

Les premières STEU à filtres plantés ont été élaborées dans les années 60 en Allemagne et sont apparues en France à la fin des années 80. Les filtres sont très généralement plantés de roseaux, ce qui leur vaut leur appellation courante « filtres plantés de roseaux » (FPR). Ils sont majoritairement utilisés pour le traitement des eaux usées domestiques (Kim et al., 2014; Paing & Voisin, 2005), mais peuvent également traiter les eaux pluviales urbaines (Boutin et al., 2000; Pálffy et al., 2018) ou certains effluents industriels tels que ceux de l'industrie agroalimentaire (effluents viticoles et provenant de distilleries) (Paing et al., 2015; Vymazal, 2014), voire d'autres effluents plus spécifiques tels que les lixiviats de décharge (Nivala et al., 2007). Ils peuvent être combinés à d'autres technologies intensives et employés comme traitement secondaire ou tertiaire. Ainsi, les filtres plantés offrent désormais une diversité d'applications dans le domaine de l'épuration des effluents domestiques, agricoles, mais également industriels. De plus, ils sont utilisables dans des zones aux conditions climatiques « extrêmes », c'est-à-dire en climat froid et en altitude (montagne), mais également en zones tropicales (Lombard Latune & Molle, 2017; Prost-Boucle et al., 2015). Enfin, autres que les effluents, ils peuvent être implantés pour le traitement des boues activées (Nielsen, 2003; Troesch et al., 2009a) ou encore les matières de vidange (Troesch et al., 2009b; Vincent et al., 2011).

La croissance de la filière notamment en France et en Europe est liée à ses nombreux avantages. Les FPR sont des systèmes robustes demandant peu d'énergie et, d'une manière générale, simples d'exploitation et de maintenance. De plus, la production de boue qui en résulte est peu importante. Enfin, leurs faibles nuisances olfactives, sonores et visuelles, et leur bonne intégration dans le paysage rural, en font une technique attractive pour les collectivités.

I.1.2.2. Les différents types de filtres plantés

Deux types de filtres plantés peuvent être distingués selon le mode d'écoulement dans le milieu filtrant :

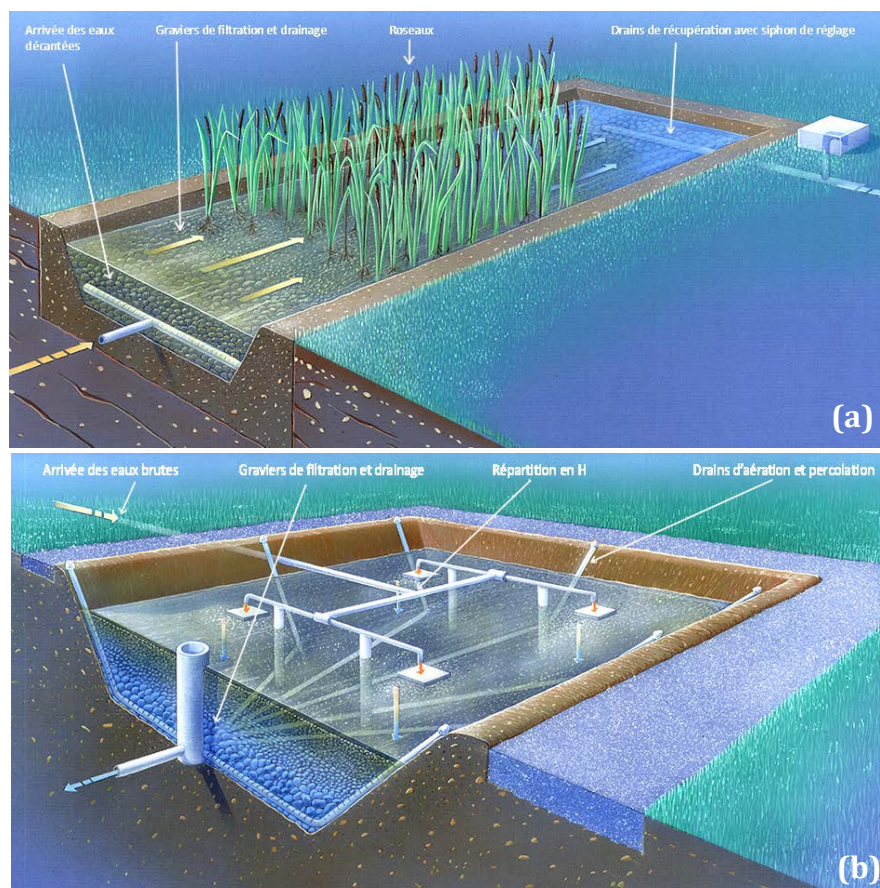
- 🌿 les filtres à écoulement horizontal
- 🌿 les filtres à écoulement vertical.

Ces deux systèmes reposent sur des principes similaires mais fonctionnent dans des conditions très différentes (Tableau I.1).

Les filtres à écoulement horizontal, ou « filtres horizontaux », sont constitués d'un ou plusieurs lits en série, dont le massif filtrant est quasiment saturé en eau par un système de siphon en sortie ([Figure I.2.a]). Le niveau d'eau doit être maintenu environ à 5 cm sous la surface du milieu filtrant pour permettre un transfert d'oxygène avec l'air.

Ces filtres sont rarement utilisés directement pour le traitement des eaux usées brutes, sauf dans le cas des eaux pluviales. Ils sont plutôt employés en traitement secondaire pour des eaux usées peu concentrées et ayant obligatoirement subi au préalable une décantation, ou encore en traitement tertiaire après un traitement biologique classique ou après des filtres plantés à écoulement vertical (Vymazal, 2005).

Dans les filtres à écoulement vertical, ou « filtres verticaux », les eaux usées percolent gravitairement dans le milieu poreux composé de couches successives de gravier ou de sable de granulométrie variable selon la qualité des eaux usées à traiter. Ces systèmes sont souvent constitués au minimum de deux étages en série, constitués eux-mêmes de deux ou trois cellules en parallèle fonctionnant en alternance ([Figure I.2.b). Au contraire des filtres horizontaux, les filtres verticaux peuvent traiter des eaux brutes non décantées car les matières en suspension des eaux usées sont retenues à la surface du filtre et ainsi ne colmatent pas l'intérieur du milieu filtrant. Ce type de filtres est le plus utilisé en France (Molle et al., 2005).



[Figure I.2] Schémas de (a) filtre planté horizontal et (b) filtre vertical (documentation SCIRPE).

Les conditions de fonctionnement et les options technologiques de la filière se sont enrichies ces dernières années pour répondre aux exigences croissantes de traitement des eaux usées (seuils de rejet organique dans le milieu naturel mais aussi de manière de plus en plus fréquente et contraignante limites de rejet pour l'azote et le phosphore). Ces

évolutions ont été soutenues par un investissement très significatif en recherche-développement des principales entreprises du secteur. Ainsi par exemple, des combinaisons technologiques entre filtres plantés et d'autres systèmes de traitement ont été développées (lits bactériens, disques biologiques). Des étapes de traitement spécifique (pour l'azote, et le phosphore notamment) ont été intégrées, et certaines des conditions opératoires des filtres ont été modifiées. Les principales modifications apportées au système français classique de filtres plantés à écoulement vertical sont présentées au Tableau I.1.

Tableau I.1: Comparaison des paramètres de fonctionnement des filtres horizontaux et verticaux FPR et avec traitements additionnels) (adapté de Boutin et al. 2007 ; Kim, 2014)

	Filtres horizontaux	Filtres verticaux	
		classique	Avec traitements additionnels
Nature des eaux usées alimentant les filtres	Prétraitées (ex : FPR vertical/décanteur-digesteur/fosse septique)	Brutes (seulement dégrillage et/ou dessablage)	Prétraitées (exemple : par lit bactérien)
Mode d'alimentation	En continu, sans alternance alimentation/repos indispensable	Par bâchée avec alternance alimentation / repos impérative sur 2 à 3 cellules par étage	
Sensibilité au colmatage	Faible si prétraitements	Faible si bon dimensionnement et alternance d'alimentation	
Aération	Faible car milieu noyé. Aération en surface par transfert d'oxygène facilité par racines des plantes	Bonne grâce à la percolation des eaux et les cheminées d'aération favorisant la pénétration de l'oxygène	
Conditions de rédox dans les filtres	Anoxie à anaérobiose	Aérobiose si filtre non saturé	Aérobiose à anoxique si immersion partielle du filtre)
Surface des filtres	1 ^{er} étage FPR vertical 2 ^{ème} étage horizontal → 2,0 m ² .EH ⁻¹	1 ^{er} étage → 1,2 à 1,5 m ² .EH ⁻¹ 2 ^{ème} étage → 0,8 à 1,0 m ² .EH ⁻¹	
Profondeur	0,6 m	0,6 à 1 m	

I.1.3. Spécificités des filtres plantés à écoulement vertical

I.1.3.1. Principaux mécanismes d'épuration dans les filtres plantés de roseaux (FPR) à écoulement vertical

Lors de la percolation des eaux usées au travers des filtres plantés, les principaux phénomènes d'épuration suivants se produisent:

- ✎ Filtration physique des matières en suspension (MES) conduisant à leur rétention en surface de filtre,
- ✎ Dégradation ou transformation des composés solubles organiques et minéraux par la flore microbienne indigène en interaction avec la rhizosphère des macrophytes,
- ✎ Réactions abiotiques de précipitation, solubilisation, complexation, oxydo-réduction et interactions physicochimiques entre la solution aqueuse et le milieu poreux (sorption, diffusion, partage).

L'étude des mécanismes d'épuration du carbone, azote et phosphore dans les eaux usées ont fait l'objet de plusieurs études (Kim et al., 2014; Meyer et al., 2015; Morvannou et al., 2014; Morvannou et al., 2011) dont les résultats sont résumés dans le Tableau I.2. Même si les composés organiques et les espèces azotées peuvent subir des réactions ou interactions abiotiques, les réactions biotiques (minéralisation, dénitrification, etc.) sont majoritairement responsables de leur élimination. Au contraire le traitement du phosphore est principalement régi par des réactions abiotiques de précipitation (par ajout de FeCl_3) ou d'adsorption (apatite, laitiers). L'ampleur de ces mécanismes va varier selon la nature des eaux à traiter mais également selon les conditions opératoires de la STEU (Kim et al., 2014; Millot et al., 2016).

Tableau I.2: Principaux processus susceptibles de s'opérer dans les filtres plantés à écoulement vertical (Kim, 2014; Reddy & D'Angelo, 1997)

Nutriments	Formes principales entrantes		PROCESSUS BIOTIQUES		PROCESSUS ABIOTIQUES
			MICROBIENS	VEGETAUX	
Carbone	Particulaire		Hydrolyses		Rétention physique
	Dissous		Minéralisation	<i>Absorption</i>	
Azote	Particulaire				Rétention physique
	Dissous	Organique	Ammonification ⁽¹⁾		Adsorption
		Inorganique (ammonium, nitrite, nitrate)	Nitrification ⁽²⁾ Dénitrification ⁽³⁾ Nitrate-ammonification ⁽⁴⁾ ANAMMOX ⁽⁵⁾	<i>Absorption</i>	Adsorption ⁽⁶⁾
Phosphore	Particulaire				Rétention physique ⁽⁷⁾
	Dissous			<i>Absorption</i>	Précipitation ⁽⁸⁾

⁽¹⁾(ou minéralisation) $\text{Norg} \rightarrow \text{NH}_4^+$

⁽²⁾ $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$

⁽³⁾ $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_{2(g)}$

⁽⁴⁾ $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$

⁽⁵⁾ $\text{NH}_4^+, \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_{2(g)}$

⁽⁶⁾ NH_4^+ est généralement adsorbé en tant que ion échangeable sur la matière organique ou les argiles, etc.

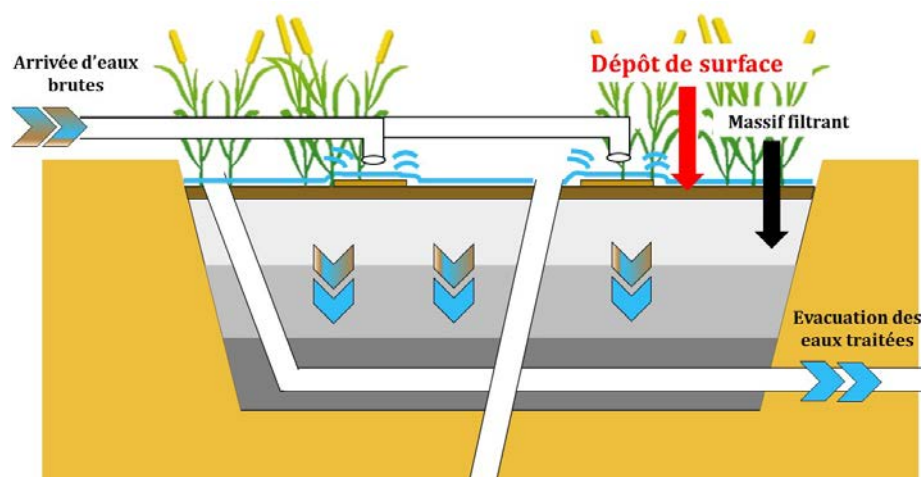
⁽⁷⁾Adsorption sur matériaux filtrants (par exemple l'apatite qui présente la plus grande capacité de rétention) (Molle et al., 2011) ou ⁽⁸⁾précipitation (par exemple le chlorure ferrique) (Kim et al., 2014).

La consommation par les macrophytes (absorption) représente un flux mineur dans l'élimination de l'azote et du phosphore, au regard des flux apportés par les eaux usées entrant dans le système (EPNAC, 2014). Le rôle effectif des végétaux, outre leur contribution majeure à l'intégration paysagère, réside dans leur action (AFNOR, 2011; Iwema et al., 2005):

- ✎ mécanique, par leur système racinaire qui maintient ou régule la conductivité hydraulique, retardant ainsi le colmatage du filtre,
- ✎ d'évapotranspiration, favorisant l'alternance humidification / séchage de la matière organique,
- ✎ de stimulation de l'activité microbienne. En effet, leurs racines jouent le rôle de support pour le développement des microorganismes. Ils sécrètent des exsudats racinaires stimulant l'activité microbienne. Enfin, dans une certaine mesure, ils participent à l'oxygénation du système.

I.1.3.2. Accumulation de dépôts de boues à la surface des FPR verticaux

Dans le cas des filtres verticaux au sens large, et encore plus dans ceux dits « système français » où les eaux usées n'ont pas été préalablement décantées, la percolation des eaux entraîne l'accumulation des matières en suspension à la surface du 1^{er} étage de filtre. Ce phénomène explique les excellentes performances généralement obtenues en terme d'abattement des MES et provoque la formation d'une « couche de boue » par accumulation des « dépôts de surface » ([Figure I.3]).



[Figure I.3] Schéma en coupe du 1^{er} étage d'un filtre planté vertical de type « système français ».

Cette boue accumulée participe à l'ensemble du procédé épuratoire tel que décrit dans le paragraphe précédent, voire en est un acteur prépondérant. Cependant

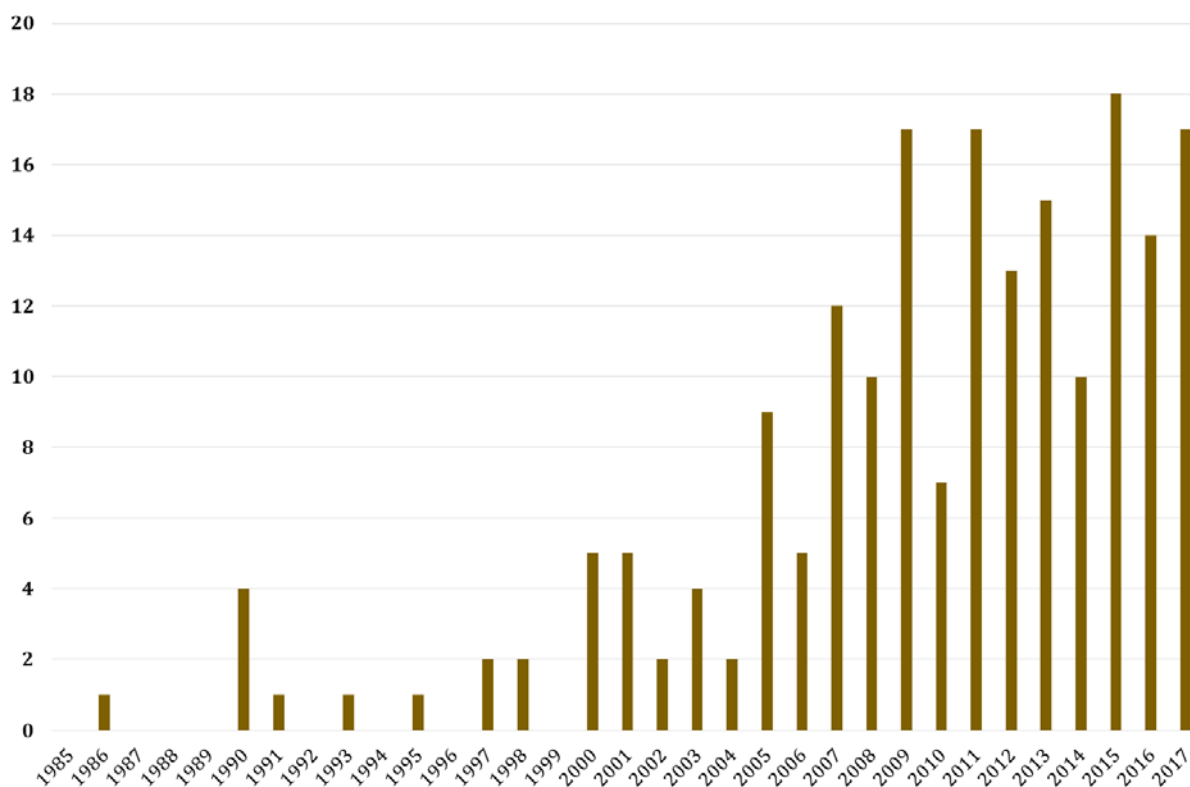
relativement peu d'études se sont intéressées à ces aspects, qui sont développés au paragraphe suivant. Dans la suite du document, nous désignerons par « couche de boue » ou « couche de surface » l'ensemble de la structure formée à la surface du filtre qui peut être caractérisée par ses propriétés de perméabilité, de profondeur, et par « dépôt de surface » ou « dépôt de boues » la matière constitutive de cette couche de boue qui l'enrichit au cours du temps et qui provient à la fois de l'intrant (eau brute) mais également de la présence des roseaux, des rhizomes et des microorganismes.

I.2. Etat de l'art sur le dépôt de surface des FPR verticaux

I.2.1. Terminologie et perception dans la littérature scientifique

Un état des lieux récent de Carvalho et al. (2017) a recensé sur Web of science plus de 8000 articles parus entre 1900 et 2016, ayant comme mots clés les termes les plus communément utilisés pour désigner les filtres plantés de roseaux, c'est-à-dire « constructed wetland », « treatment wetland », « artificial wetland », « reed bed » ou « macrophyte bed ». Une autre étude de Masi et al. (2017) a recensé sur Web of science plus de 6000 articles parus entre 1985 et 2016 avec les termes « constructed wetland » ou « treatment wetland » dans leur titre. L'intérêt pour les FPR a pris de l'ampleur au début des années 1980, avec une croissance exponentielle vers le début des années 2000, et actuellement, l'intérêt pour les CW est assez stable. De plus, ces deux études ont mis en avant que le terme « constructed wetland » est le plus communément utilisé.

Dans une démarche analogue, nous avons recensé sur Web of science, sur une période de 1985 à 2017, moins de 200 articles avec dans le titre les termes utilisés suivants « sludge », « deposit », « organic matter » et « sediment » [Figure I.4]. Ce constat révèle que cette couche de boues a été relativement peu étudiée. Le nombre d'articles se rapportant au moins en partie à cette couche de boue a cependant augmenté depuis les années 90, et des travaux sur ses contributions épuratoires apparaissent vers les années 2000 ([Figure I.4). Si on s'intéresse uniquement aux articles concernant la couche de boue formée par accumulation de matières en suspension à la surface du filtre, il peut être constaté que les auteurs abordent et considèrent cette couche de manière très diverse. Globalement, cette couche était plutôt considérée comme matière de colmatage du filtre, susceptible de réduire la perméabilité des filtres (Knowles et al., 2011; Winter & Goetz, 2003). Mais cette perception tend à évoluer, et dans les articles les plus récents, elle est davantage considérée comme un compartiment important du filtre dans les performances épuratoires (Kim et al., 2013b; Kim et al., 2015a; Kim et al., 2015b).



[Figure I.4] Fréquence d'apparition des termes « sludge », « deposit », « organic matter » et « sediment » dans les filtres plantés de roseaux dans le titre des articles scientifiques publiés de 1985 à 2017 (moteur de recherche : Web of Science).

Les travaux publiés en français n'ont pas été référencés dans ce bilan bibliographique. Le terme de « terreau » a pu être observé (Iwema et al., 2005), ainsi que dépôt (Bois et al., 2015) ou encore couche de boues (Kim et al., 2013a).

I.2.2. Rôles de la couche de boue de surface dans le fonctionnement des FPR verticaux

I.2.2.1. Propriétés hydrauliques et physiques

La couche de boue est caractérisée par une perméabilité plus faible que celle du reste du milieu filtrant. Ainsi, elle contribue à la distribution uniforme des eaux usées à la surface du filtre. En effet, sans la présence de cette couche de boue et avec seulement la couche de graviers (dans le cas par exemple, du début d'opération du FPR ou si le filtre

est sous-alimenté), la haute conductivité hydraulique du gravier favorise l'infiltration de l'eau aux principaux points d'entrée du filtre. Le Tableau I.3 donne les valeurs de résistance hydraulique. La couche de boue ayant la résistance hydraulique la plus élevée, c'est le principal obstacle à l'écoulement. Ce facteur hydraulique limitant est contrebalancé par la présence des roseaux et leur action mécanique (Molle, 2003).

Tableau I.3 : Plages de valeurs des résistances hydrauliques de chaque couche constituant le 1er étage de FPR vertical (Molle, 2014)

	Résistance hydraulique (L/K_s) (s⁻¹)
Couche de dépôt	4375
Couche de filtration n°1 (2-6 mm de graviers avec la MO accumulée)	952
Couche de filtration (transition) n°2 (2-6 mm de graviers avec peu de MO accumulée)	465
Couche de drainage (15-25 mm de graviers)	36

Une caractéristique hydraulique importante de la couche de boue est également sa capacité de rétention de l'eau. Morvannou et al. (2011 & 2013) ont montré expérimentalement et par simulation que la capacité de rétention capillaire de l'eau dans la couche de boue était la plus importante. Cette capacité à retenir l'eau joue un rôle primordial dans les échanges de soluté entre les phases mobile et immobile. Elle augmente avec la teneur en matière organique et permet d'éviter l'assèchement du milieu qui serait néfaste, notamment à la survie des roseaux.

I.2.2.2. Risque de colmatage du filtre

Le colmatage est un risque opérationnel majeur dans le domaine des filtres plantés à la fois verticaux et horizontaux. Dans le cas des systèmes français, l'écoulement vertical des eaux brutes entraîne une accumulation inévitable de boues de surface qui pourrait être favorable au colmatage (Knowles et al., 2011). Cependant, le risque de colmatage est plus élevé dans les filtres verticaux composés de sable plutôt que dans ceux utilisant du gravier, comme dans les filtres verticaux français (Cooper & Green, 1995). De plus, la

biomasse qui s'attache au média filtrant sous forme de biofilm, ainsi que le traitement physicochimique de floculation réalisé notamment dans le but d'éliminer le phosphore peuvent être, dans une certaine mesure, des facteurs contribuant au colmatage (Knowles et al., 2011).

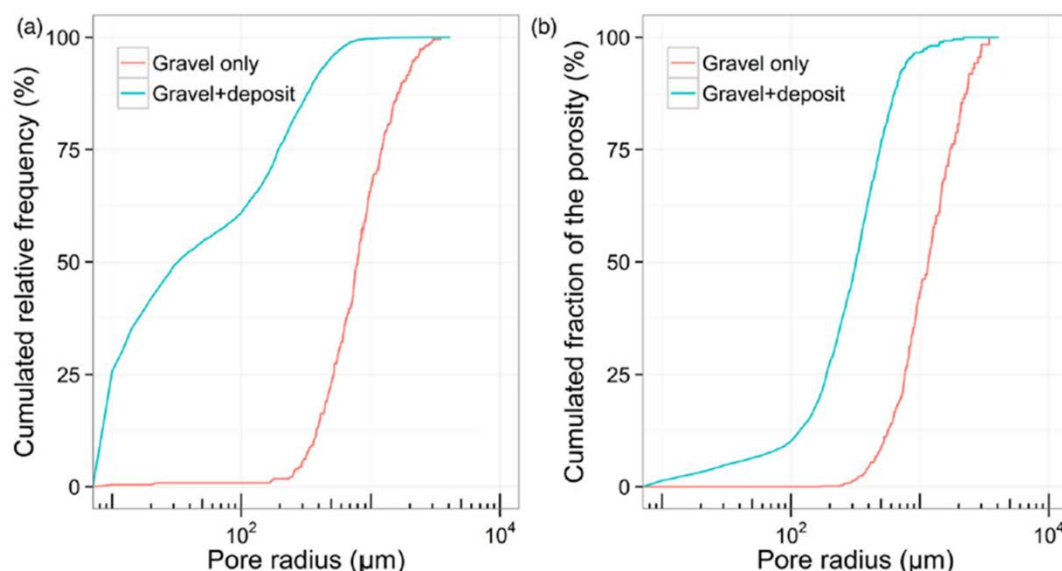
Les phénomènes de colmatage dépendent à la fois du design du système et des conditions opératoires. Tout d'abord, une surcharge hydraulique à l'entrée de la station, peut, si le flux entrant dépasse le flux maximal d'infiltration, générer une lame d'eau persistante à la surface du filtre. Ce phénomène réduit les transferts d'oxygène et perturbe ainsi la minéralisation du dépôt, dont la perméabilité tend alors à réduire rapidement, conduisant à des effets en chaîne. Winter et Goetz (2003) ont ainsi montré que six stations sur 21 en Allemagne ont colmaté du fait principalement à une surcharge hydraulique. Il a été montré dans les filtres horizontaux qu'une faible granulométrie et faible biodégradabilité des MES apportées par les eaux usées contribuent également au colmatage (Tanner et al., 1998). En effet, les particules fines peuvent bloquer les macropores qui permettent l'écoulement de l'eau, et leur surface spécifique élevée favorise le développement de biofilm conduisant ainsi à la création de pores plus étroits (Mays, 2010).

Le colmatage peut affecter le filtre de manière non uniforme. Il conduit alors à une mauvaise répartition de l'effluent au sein du filtre (Chazarenc & Merlin, 2005; Molle et al., 2004), entraînant des pertes de performance du système. Pour éviter le colmatage, des préconisations ont été établies, notamment au niveau des taux de charge entrante. Il a été également préconisé d'enlever la couche de boue formée lorsqu'elle atteint une hauteur de 20 cm, ce qui correspond environ à l'enlever tous les 10-15 ans (Chazarenc & Merlin, 2005; Molle et al., 2004).

Cependant, depuis la mise en place des filtres verticaux en France pour le traitement des eaux usées domestiques, le nombre de stations sujettes à une intervention technique de ce type est encore limité. Molle et al. (2004) reportaient que sur 71 stations qui avaient fait l'objet d'une étude, une seule avait subi le retrait de la couche de boue de surface. Cette station, de 1600 EH et en fonctionnement depuis 1987, a dû subir cette intervention, en 1996, sur six filtres sur huit, non pas pour cause de dégradation de la qualité du rejet, mais en raison d'une hétérogénéité trop grande de la couche de boue du filtre causant des problèmes hydrauliques. Une autre intervention a dû être effectuée en 2001 sur les deux autres filtres car la couche de boue était de 23 cm provoquant des débordements lors des pics journaliers.

De plus, le retour d'expérience montre aujourd'hui qu'en fonctionnement normal le colmatage par la couche de boue est rarement observé. Les risques de colmatage aujourd'hui identifiés semblent davantage liés à des dysfonctionnements du système (exemple : difficulté de réseau racinaire à se développer) ou des interventions extérieures (exemple : compaction du dépôt suite à la circulation d'engins). Par ailleurs, c'est principalement la couche récemment déposée qui est limitante hydrauliquement. Toutefois, l'âge du système qui entraîne une augmentation de l'épaisseur du dépôt peut être un facteur de risque de colmatage complémentaire si les propriétés hydrauliques atteignent des limites avec l'épaisseur de la couche de boue, ou si une migration

particulière plus importante se déroule au sein du massif filtrant et limitant ainsi la porosité. En présence du dépôt de boue, Kim et al. (2016) ont ainsi pu observer à l'échelle microscopique la réduction de la taille des pores et la création de pores à micro-échelle (entre 0 et 100 μ m) ([Figure I.5]. Cependant au regard du développement relativement récent de la filière par filtres plantés de roseaux, il y a encore un manque de retour sur les expériences des constructeurs dans ce domaine de l'influence de l'âge de la station, au moins sur le long terme.

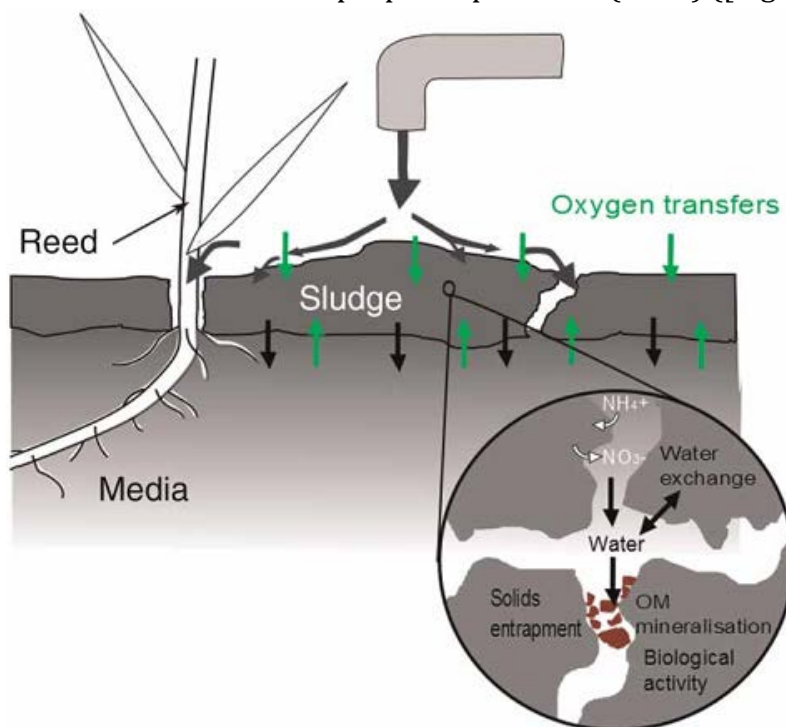


[Figure I.5] Comparaison (a) des distributions de fréquences cumulatives des pores et (b) des occupations cumulatives des espaces interstitiels entre les graviers seulement et les graviers avec dépôt. (Kim & Forquet, 2016).

I.2.2.3. Contribution aux performances épuratoires

A partir des observations des exploitants, Molle et al. ont mis en avant dès 2004 que les rendements épuratoires étaient améliorés avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche de boue. En effet, son activité épuratoire s'ajoute à celle qui se développe initialement dans le massif filtrant minéral. Plus récemment Molle (2014) a mis en avant le besoin de considérer la couche de boue comme un élément constitutif indispensable à la performance du système. En effet, et comme évoqué précédemment, la couche de boue permet dans un premier temps une meilleure distribution des eaux usées à la surface du filtre en diminuant la vitesse d'infiltration (Chazarenc & Merlin, 2005; Molle et al., 2004). Elle maintient également des conditions aérobies, primordiales pour les processus de transformation de la matière organique et de nitrification, de l'activité biologique, etc (Chazarenc & Merlin, 2005; Morvannou et al., 2011). L'activité biologique est également favorisée au sein de la couche de boues qui réunit des conditions très favorables pour la

croissance microbienne. Enfin, elle joue un rôle clé dans la rétention de nutriments tel que le phosphore (Kim et al., 2013b; Kim et al., 2015b; Paing et al., 2015) ou encore l'azote organique et l'ammonium (Morvannou et al., 2014). Egalement, le milieu microporeux au sein de cette couche permet d'augmenter les interactions de surface entre les eaux usées et la matière organique, fournissant des sites potentiels d'adsorption, notamment pour l'ammonium. Une représentation schématique de plusieurs des processus se déroulant dans la couche de boue de surface a été proposée par Molle (2014) ([Figure I.6]).



[Figure I.6] Représentation schématique des processus impliqués dans la couche de boue de surface (Molle, 2014).

Enfin, d'autres auteurs (Chazarenc & Merlin, 2005) ont montré que si la minéralisation de la matière organique constitutive du dépôt de boue ne s'opère pas ou partiellement, certains processus se trouvaient limités ayant pour conséquence un impact sur la performance du filtre. Dans le cas des lits plantés de séchage (LSPR) pour des boues provenant de stations d'épuration dites conventionnelles, la caractérisation physico-chimique des boues utilisées ainsi que la détermination de l'aptitude des boues à se déshydrater et à se minéraliser sont des éléments essentiels pour le dimensionnement, la gestion et la performance des LSPR (Nielsen, 2003; Nielsen, 2005b; Nielsen, 2011; Nielsen & Bruun, 2015; Nielsen & Larsen, 2016; Nielsen & Willoughby, 2005; Vincent, 2011a). Ainsi, il s'avère que les propriétés de la couche de boue, notamment liées à la matière organique constitutive de cette couche, et son évolution dans le temps, sont des paramètres clés pour optimiser la performance du système (Collard et al., 2017; Masciandaro et al., 2017; Nielsen, 2005a; Nielsen et al., 2014; Peruzzi et al., 2017; Peruzzi et al., 2013; Uggetti et al., 2010).

Ces résultats tendent donc à montrer que l'enlèvement du dépôt de boue tel que préconisé tous les 10-15 ans doit surtout être associé à des observations de terrain sur

l'état du colmatage. En effet, au regard du rôle clé du dépôt de surface dans les performances épuratoires, il semble important de repousser au maximum l'enlèvement des boues du système.

I.3. Caractéristiques et évolutions de la matière organique

Le paragraphe précédent a montré que la nature et l'évolution de la matière organique constitutive des dépôts de surface des filtres plantés de roseaux sont encore peu connues. Ce chapitre aborde ces aspects en s'appuyant sur des analogies avec d'autres milieux ou matières qui ont fait l'objet de travaux bien plus nombreux et approfondis. Tout d'abord, la matière constitutive des dépôts de surface est essentiellement issue des matières en suspension des eaux usées. C'est pourquoi, certaines matrices utilisées comme moyen de comparaison sont les boues activées provenant des stations d'épuration dites conventionnelles (boues primaires et secondaires), qui sont elles aussi issues du traitement des eaux usées, ou encore des sédiments dits anthropogéniques, provenant par exemple de bassins d'infiltration pour les eaux de ruissellement urbaines qui contiennent elles aussi beaucoup de particules en suspension. A l'inverse, même si l'origine de leur matière organique est constituée de la charge organique des eaux usées, les dépôts de surface peuvent également subir des processus d'évolution sensiblement proches de ceux s'opérant dans les sols et sédiments « naturels », ou encore des tourbes dans lesquels les quantités de matière organique sont élevées.

I.3.1. Composition biochimique des organismes vivants et de la matière organique inerte associée

I.3.1.1. Généralités

Les milieux naturels, tels que les sols, les sédiments ou les tourbes, sont constitués d'une fraction organique plus ou moins importante. La fraction organique est présente à la fois dans la biomasse animale, végétale et microbienne vivante, mais aussi dans la matière organique inerte. Les constituants organiques sont plus ou moins facilement dégradables par l'activité microbienne selon leur structure biochimique et leur agencement physique structurel. La matière inerte fraîche est considérée comme relativement facilement biodégradable et peut être considérée comme une « matière organique jeune et réactive ». Les constituants provenant de la recombinaison des composés précédents en structure macropolymériques complexes sont beaucoup plus

réfractaires, comme par exemple les substances dites humiques (Baccot, 2016). On parle alors de « matière organique stable » (Francou, 2003a).

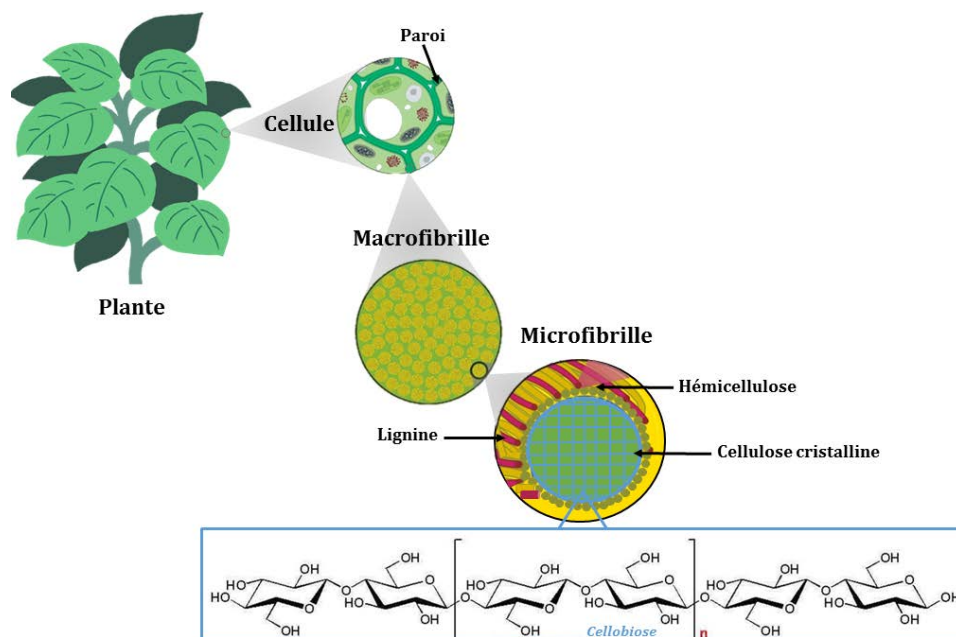
I.3.1.2. Principales familles de polymères dans la matière organique naturelle

La matière organique (MO) réactive ou facilement dégradable regroupe des molécules de structures assez simples, qui peuvent être rapidement dégradées ou intervenir dans des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en molécules plus complexes telles que les substances humiques (Baccot, 2016). Biochimiquement, plusieurs familles de molécules peuvent être distinguées : les composés azotés, les lipides, les carbohydrates et la lignine.

I.3.1.2.1. Carbohydrates

Les carbohydrates, ou glucides, sont composés de sucres « libres » (entités monomériques telles que le glucose ou dimériques telles que le saccharose) ou polymériques. Les biopolymères glucidiques végétaux sont la cellulose, les hémicelluloses et les amidons ([Figure I.7]).

La cellulose est le constituant principal des parois cellulaires des plantes. C'est un polysaccharide dont le motif répétitif est le cellobiose ([Figure I.7]) qui est constitué de deux β -D-glucopyranoses (glucoses) unis par une liaison glycosidique β 1-4. Sa structure est linéaire. Les polymères de cellulose sont susceptibles de former de multiples liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. L'association de chaînes de cellulose constitue ainsi des microfibrilles de taille variable, dans lesquelles certaines régions sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes). Ces interactions confèrent une structure fibrillaire à la cellulose, dont le degré de polymérisation varie fortement selon l'origine (fourrage, plante, bois...) ([Figure I.7]).



[Figure I.7] Constitution de la paroi cellulaire (adapté de Rubin, 2008).

Dans la paroi végétale, la cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides, qui participent à la cohésion du réseau ([Figure I.7]), telles que les hémicelluloses, polymères irréguliers constitués d'hexoses, de pentoses et de sucres modifiés, et les pectines (Privas, 2013).

I.3.1.2.2. Composés azotés

Les protéines sont les composés azotés les plus abondants et sont extrêmement importantes pour les cellules vivantes par leurs rôles divers (structure, transporteur, hormone, enzyme, etc.) (Albrecht, 2007a). Une protéine est un polymère d'acides aminés dont les chaînes latérales carbonées peuvent être linéaires ou ramifiées (glycine, alanine, leucine, isoceuline), ou cycliques : imidazole (histidine), phényle (phénylalanine), phénol (tyrosine) ou indole (tryptophane) (Jardé, 2002).

Les acides nucléiques sont des polymères d'unités élémentaires appelées nucléotides présents dans toutes les cellules vivantes sous forme individuelle ou associés à des protéines pour former des nucléoprotéines. D'un point de vue structural, les nucléotides sont constitués eux-mêmes de trois composés majeurs : une base hétérocyclique azotée, un pentose et un acide phosphorique. C'est sur la base de la nature du pentose (ribose ou désoxyribose) que l'on distingue les deux types d'acides nucléiques : ADN ou ARN. L'ADN est présent essentiellement dans le noyau et associé à des protéines pour former les chromosomes, alors que l'ARN est présent dans le cytoplasme (Jardé, 2002).

I.3.1.2.3. Lipides

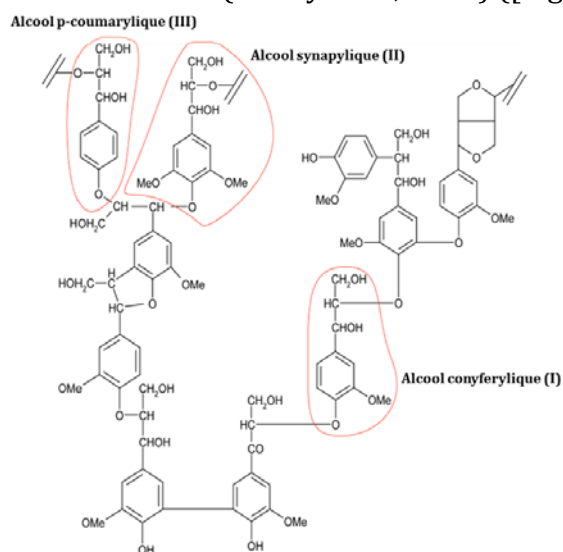
Les lipides sont très peu ou pas solubles dans l'eau, mais très solubles dans les solvants organiques non polaires. Les lipides regroupent des composés très divers : des produits dérivés des acides gras (triglycérides, cécides, cutine et subérine) mais également d'autres molécules aux mêmes propriétés physiques telles que les stérols, etc. (Albrecht, 2007a).

Les acides gras sont présents dans les végétaux, les animaux, les microorganismes et dans les eaux usées provenant des résidus de cuisine riches en graisses animales et huiles végétales, et des fèces humaines (Jardé, 2002). Ce sont des acides carboxyliques ($R-COOH$), dont le radical R est une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue. Le radical R donne à la molécule d'acide gras son caractère hydrophobe.

I.3.1.2.4. Lignine

La matière ligno-cellulosique, qui représente l'essentiel de la matière organique des parties aériennes de la biomasse végétale (hors fruits et graines), est constituée de trois composants majeurs: la cellulose et les hémicelluloses, déjà décrits précédemment, et la lignine. En moyenne, la matière ligno-cellulosique de la biomasse végétale contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloses et 10-25 % de lignine, mais ces proportions varient d'une espèce végétale à une autre (Privas, 2013).

La lignine, intimement liée à la cellulose et aux hémicelluloses, compose la paroi cellulaire des plantes et confère la résistance mécanique à leurs parties aériennes. C'est un polymère tridimensionnel poly-aromatique, constitué d'un assemblage de trois monomères : l'alcool coniferylque (I), l'alcool p-coumarylique (II) et l'alcool sinapylique (III), reliés par des liaisons C-C et éther (Merdy et al., 2002) ([Figure I.8]).



[Figure I.8] Représentation schématique de la lignine (Merdy et al., 2002).

I.3.2. Processus d'évolution de la matière organique

Les constituants de la matière organique inerte d'origine naturelle subissent dans les milieux naturels et anthropisés des transformations principalement biologiques par l'intervention de différents organismes décomposeurs (arthropodes, champignons, bactéries, etc.). Selon la structure biochimique et physique de la matière et les conditions environnementales, ces processus entraînent l'évolution totale ou partielle de la matière organique selon deux voies essentielles :

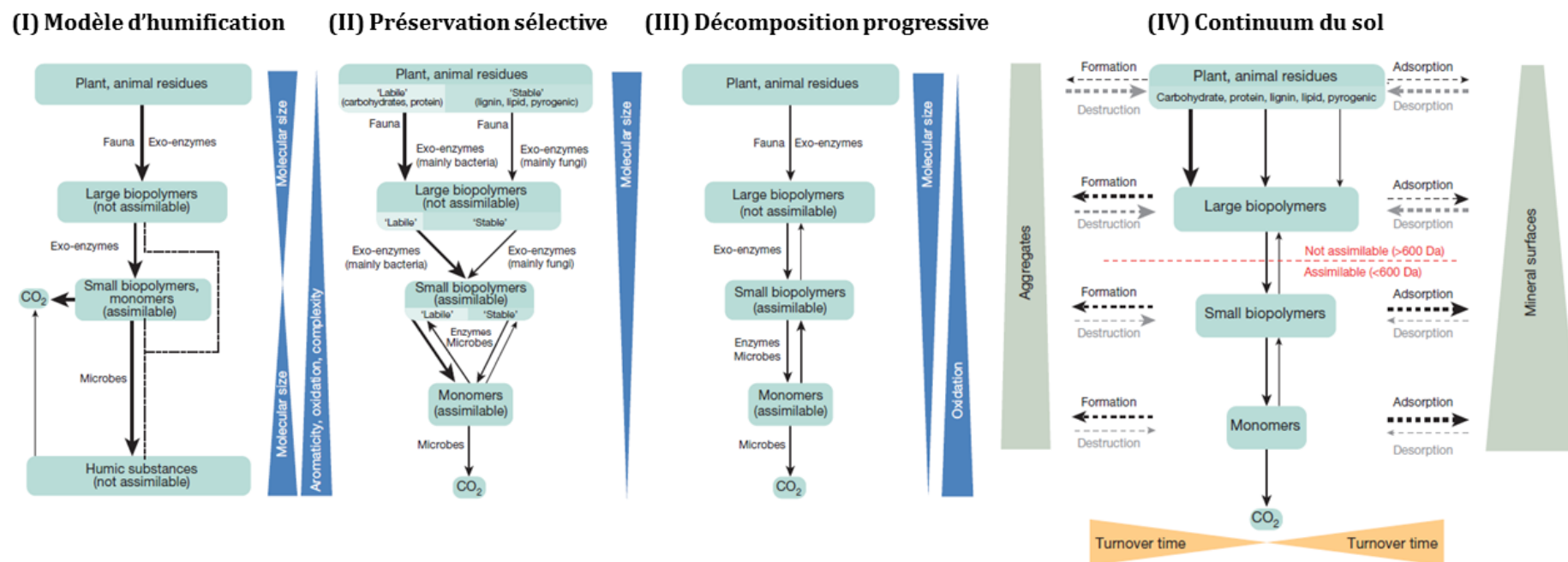
- ✎ la biodégradation, qui touche les constituants à la fois accessibles aux organismes décomposeurs et facilement biodégradables, et peut conduire à la minéralisation complète ;
- ✎ l'humification, qui affecte les molécules échappant à la minéralisation, et aboutit à la formation des substances dites fulviques et humiques.

I.3.2.1. Biodégradation et minéralisation

Ces processus s'opèrent sur les composés organiques dont la structure biochimique est constituée d'agencements organiques facilement dégradables sous l'action des organismes décomposeurs. Les biopolymères sont ainsi partiellement hydrolysés en fragments généralement hydrosolubles. C'est un processus relativement rapide si la matière est suffisamment divisée pour être bien accessible. Les espèces produites peuvent être assimilées par les plantes, adsorbées, notamment sur les complexes argilo-humiques, ou entraînées en solution par l'eau mobile (lixiviation). En conditions aérées, le stade ultime aboutit à la libération de substances minérales oxygénées, telles que de l'eau, du CO₂, des nitrates, des phosphates et sulfates, etc. C'est la minéralisation. Les processus de biodégradation des substrats facilement biodégradables peuvent être cinétiquement limités par leur accessibilité aux microorganismes et à leurs enzymes. Les vitesses observées sont donc variables suivant la structure physique de la matière qui gouverne sa biodisponibilité (Albrecht, 2007a).

I.3.2.2. Humification

Les substances dites humiques, d'une manière générale, proviennent de l'évolution lente des composés organiques qui, pour des raisons de stabilité chimique élevée (récalcitrance) ou de faible bioaccessibilité, échappent à une biodégradation rapide et complète. C'est le cas notamment des complexes ligno-cellulosiques de la biomasse végétale. L'étude de ces substances et de leurs possibles voies de formation a permis, dans un premier temps, d'établir un modèle dit d'humification, basé sur plusieurs voies possibles. Dans un deuxième temps, d'autres modèles ont été proposés sur la base d'hypothèses alternatives: modèles de préservation sélective, de décomposition progressive ou encore de continuum du sol ([Figure I.9]). Ces modèles sont décrits dans la suite de ce chapitre.



[Figure I.9] Représentation schématique de quatre modèles d'évolution de la matière organique proposés dans la littérature : (I) modèle classique d'humification, (II) théorie de préservation sélective, (III) théorie de la décomposition progressive et (IV) modèle conceptuel du continuum du sol (Lehmann & Kleber, 2015)

I.3.2.2.1. Modèle d'humification (I)

Dans le modèle d'humification qui est décrit en 1^{er} dans la Figure I.9 ci-dessus et qui est le plus généralement considéré, quatre voies principales ont été envisagées dans la formation des substances humiques: la voie ligneuse (A), les voies polyphénoliques (B et C) et la voie de condensation amino-sacchareuse (D) (Stevenson, 1982; Stevenson, 1994). Les processus d'humification sont décrits d'une manière générale par une succession de phases de décomposition et de réassemblage des fragments produits afin de former des composés plus complexes et plus aromatiques (Zech et al., 1989; Zech et al., 1992).

Voie ligneuse (A)

Cette première voie considère la formation des substances humiques (Fischer & Schrader, 1921; Waksman, 1936) à partir de la lignine selon les transformations suivantes :

- ✚ perte des groupements méthoxyles au profit de groupements carboxyliques,
- ✚ oxydation des groupements aliphatiques terminaux au profit de groupements carboxyliques et aldéhydes.

La lignine ainsi « modifiée » s'associerait ensuite avec des composés azotés d'origine protéique, issus par exemple de fragments cellulaires. Les composés ainsi obtenus sont des humines (molécules de haut poids moléculaire). Leur oxydation et recombinaisons progressives entraîneraient la formation des acides fulviques et humiques (Felbeck, 1971). Cette théorie est basée sur les similitudes de structures et propriétés entre la lignine et les substances humiques (récalcitrance à la biodégradation, solubilité aux pH alcalins et sensibilité à l'hydrolyse alcaline, présence de groupements méthoxyles).

Voies polyphénoliques (B et C)

Contrairement à la voie A qui considère que la lignine n'est que partiellement modifiée avant de servir de précurseur aux substances humiques, la voie polyphénolique est basée sur une dégradation plus complète de la lignine (voie B) et/ou des polysaccharides, tels que la cellulose et les hémicelluloses (voie C). Il en résulte la formation de o-polyphénols puis de quinones par l'oxydation des groupements -OH, -COOH, -OCH₃ et -CHO, par des enzymes spécifiques. Ces composés nouvellement formés sont ensuite auto-polymérisés ou recombinaisonnés avec des composés azotés pour former les acides fulviques, puis si ces mécanismes se poursuivent, former des acides humiques puis de l'humine (Stevenson, 1994).

Voie de condensation amino-sacchareuse (D)

Cette voie de formation a été proposée par Maillard (1913). La différence notoire entre cette voie et les autres est que le composé précurseur à la formation des substances humiques ne serait pas la lignine, mais les polysaccharides et les acides aminés. Ces composés se polymériseraient par condensation abiotique et subiraient une polymérisation non enzymatique pour former des substances humiques aliphatiques (Jokic et al., 2001). Cette voie de synthèse pourrait expliquer la formation des substances humiques dans des milieux pauvres en lignine. Mais elle reste contestée car elle nécessite des pH et des températures élevés en particulier dans les milieux aquatiques. Elle peut être accélérée dans les sols par la présence d'oxydes de fer ou de manganèse (Jokic et al., 2001).

Ces voies peuvent être considérées comme des voies probables de formation des substances humiques, mais il reste difficile de privilégier une voie plutôt qu'une autre (Schnitzer & Khan, 1978) car elles dépendent du type du milieu étudié ou encore des conditions environnementales (Matynia, 2009).

D'autres théories ont été établies à partir de ce modèle largement détaillé dans la littérature et de ses voies principales.

I.3.2.2.2. Modèle de la préservation sélective (II)

Selon le modèle de la préservation sélective proposé par Sollins et al. (1996), la matière organique entrante est ici divisée en deux compartiments : labile et récalcitrant. La fraction dite récalcitrante est dans un premier temps considérée comme préservée car elle ne serait consommée par les microorganismes qu'après épuisement de la fraction labile. Au sein de la fraction récalcitrante, la lignine et ses dérivés, et d'autres polymères aliphatiques, ainsi que des polyesters naturels (cutines et subérines) conduisent à la formation de macromolécules complexes. Il n'y aurait pas de processus de néoformation de substances de haut poids moléculaire tels que les substances humiques. En effet, cette synthèse secondaire exigerait des investissements énergétiques qui n'ont pas de logique thermodynamique selon les auteurs (Burdon, 2001). Les macromolécules peuvent ensuite être partiellement hydrolysés sous l'effet d'exo-enzymes, puis éventuellement minéralisés.

I.3.2.2.3. Modèle de décomposition progressive (III)

Ce modèle considère que l'ensemble des constituants de la matière organique fraîche est soumis au processus d'évolution quelle que soit leur structure (Burdon, 2001). La suite du modèle est relativement similaire au précédent. La dégradation progressive des macromolécules issues de la MO initiale entraîne partiellement la formation de monomères qui sont assimilables par les microbes pour être minéralisés.

Comme dans les deux modèles précédents, les substances dites humiques ne sont pas spécifiquement considérées comme une catégorie chimique distincte mais plutôt comme un mélange complexe de biopolymères microbiens et végétaux et de produits issus de leur dégradation (Kelleher & Simpson, 2006). Le caractère récalcitrant à la décomposition de ces structures serait à tempérer selon certains auteurs (Gramss et al., 1999), qui rapportent une bio-évolution non négligeable. La spécificité du modèle dit des supramolécules est de considérer que les structures chimiques formées interagissent entre elles et avec des molécules organiques plus simples ainsi que des constituants minéraux pour former des supra-structures encore appelées agrégats (Lehmann & Kleber, 2015; Piccolo, 2001). Ces processus permettent de protéger physiquement les molécules individuelles de la dégradation microbienne en diminuant leur biodisponibilité c'est-à-dire leur accessibilité aux enzymes et aux réactifs abiotiques.

I.3.2.2.5. *Synthèse générale sur les processus de maturation de la matière organique*

La description des processus d'évolution de la matière organique dans les milieux naturels et anthropisés ne fait pas totalement consensus chez les scientifiques du domaine. Cependant, les convergences des différents modèles élaborés sont plus nombreuses que leurs divergences. Tous les modèles considèrent que cette évolution conduit à la formation de substances qui deviennent progressivement protégées des agressions chimiques et biochimiques par leur structure physique et/ou chimique. La plupart d'entre eux qualifie ces substances d'humiques et même si certains auteurs ne leur attribuent pas de structures chimiques spécifiques, on retrouve largement le concept d'humification dans la littérature. Les modèles biochimiques considèrent que la structure chimique est prépondérante dans la stabilité de ces composés, alors que les modèles d'agrégation, développés plus récemment, accordent un rôle plus important à la structure physique. La formation des substances dites humiques pour certains auteurs reposent sur un ensemble de processus complémentaires qui sont plus ou moins privilégiés par les différents modèles. Mais globalement, les auteurs considèrent une dégradation de la matière organique initiale en des molécules plus réactives et une fraction résiduelle plus récalcitrante. Chaque fraction peut ensuite interagir pour former des suprastructures complexes qui impliquent également les composés minéraux du milieu. Cependant, il est difficile de s'accorder sur la prépondérance d'un mécanisme plutôt qu'un autre et d'envisager une théorie plutôt qu'une autre, tout comme il est également difficile de s'arrêter sur une structure précise et unique des substances dites humiques.

I.3.2.3. Caractéristiques chimiques et physiques des substances dites humiques

Les principales propriétés physicochimiques et structurales connues de ces composés, notamment leur solubilité selon la valeur de pH, leur poids moléculaire, leur acidité et leur degré de polymérisation, sont regroupées au Tableau I.4. Pour de nombreux auteurs, les substances dites humiques se distinguent par leur couleur lors de l'extraction : une couleur jaune-orangée pour les AF, au contraire pour les AH et l'humine présentent une couleur plus sombre, proche du noir (Steelnik, 1985; Stevenson & Cole, 1999).

L'humine se compose de macro-structures organiques complexes de très grandes tailles moléculaires, liées à la fraction minérale (Amir, 2005). Leur masse moléculaire peut atteindre 1000000 da. Les AH ont également un haut poids moléculaire (10000 à 300000 da), au contraire les AF sont de plus petite taille (1000 à 10000 da). Dans tous les cas, les structures chimique et physique restent encore mal connues (Matynia, 2009) et surtout assez diverses.

Tableau I.4 : Propriétés physicochimiques des substances dites humiques (d'après Stevenson, 1994 ; Stevenson&Cole, 1999)

	Acide fulvique		Acide humique		Humine
	Acide crénique	Acide apocrénique	AH bruns	AH gris	
	Jaune clair	Marron jaune	Marron foncé	Noir-gris	Noir
Solubilité	Solubles à tous les pH		Insolubles à pH<2		Insoluble à tous les pH
Poids moléculaire (Da)	<1000		10000-300000		>300000
Acidité (mmol.g⁻¹)	1400		<500		--
Degré de polymérisation	Faible		Elevé		Très élevé

L'analyse de fractions humiques (AH et AF) extraites de différents milieux naturels a mis en évidence la présence de groupements oxygénés (-COOH, -OH et -C=O). Dudal & Gérard (2004) ont montré que les AF contiennent plus de groupements fonctionnels oxygénés par atome de carbone que les AH, avec des ratios O/C, N/C et S/C supérieurs (Tableau I.5). De plus, dans les AF, la proportion d'acides carboxyliques est plus élevée que celle des groupements alcooliques, ce qui explique la solubilité des AF à pH acide et alcalin (Tableau I.5). Les groupements fonctionnels sont donc de même nature dans les AH et AF mais en proportion différente, comme le révèlent les spectres infrarouges montrant pour ces deux composés des bandes au mêmes nombre d'onde mais d'intensités

différentes. La proportion en carbone, mais surtout en oxygène, azote et soufre, retrouvée dans les substances humiques va être différente selon leur genèse.

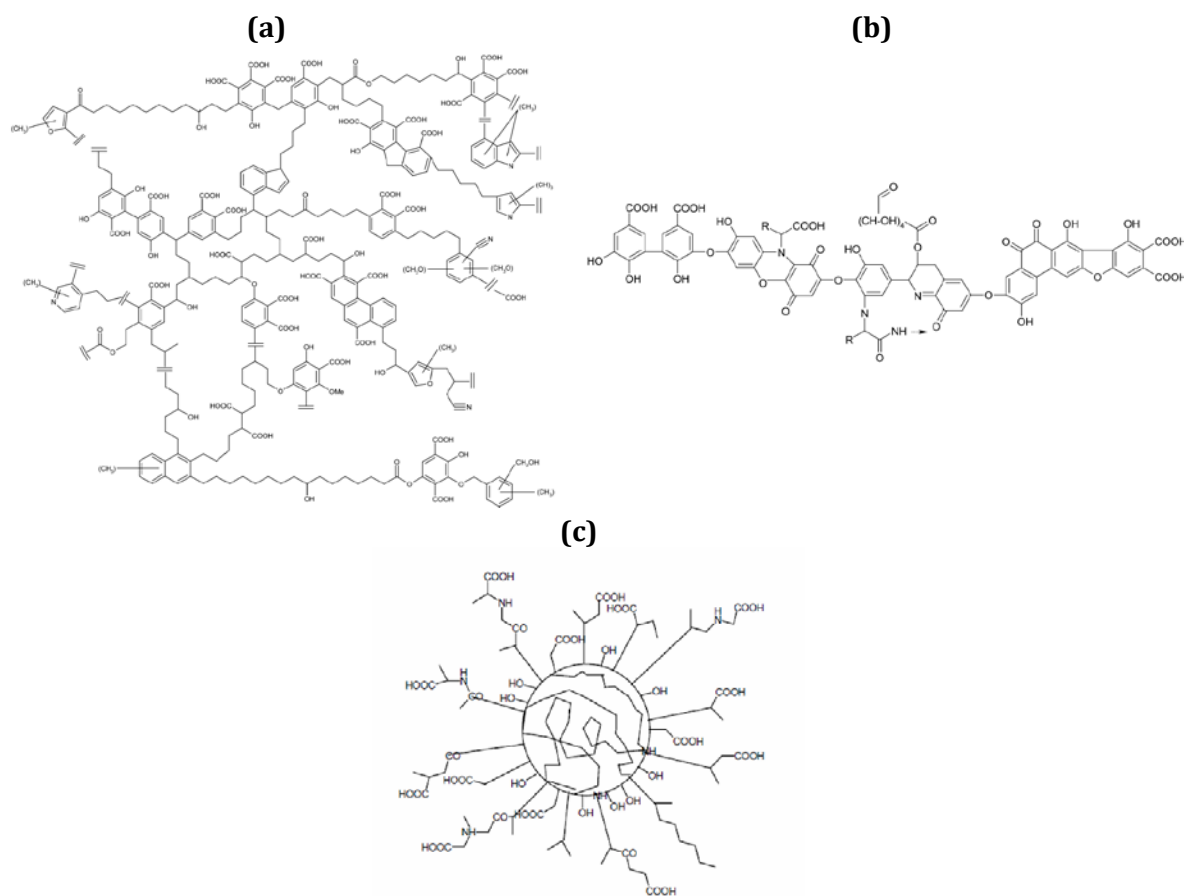
A l'aide de techniques spectroscopiques, Hay & Myneni (2007) et Deshmukh et al. (2007) ont montré que les AH contiennent des acides aliphatiques substitués par des groupements hydroxyles comme le lactate, le gluconate ou le malonate), ester/ether ou carboxylates (methoxyacétate et acétoxyacétate), des acides aromatiques (acide salicylique) et des acides hétérocycliques (furancarboxylate).

Selon la conception de la structure supramoléculaire, Piccolo & Conte (2000) ont montré que les acides fulviques seraient des associations de molécules hydrophiles et riches en groupes carboxyliques. En revanche, les acides humiques seraient essentiellement constitués de composés hydrophobes possédant de chaînes aliphatiques. De plus, les forces dispersives hydrophobes assureraient leur dispersion en milieux neutres et la formation de liaisons hydrogène conduirait à leur floculation en milieux acides (Calvet, 2003).

Tableau I.5: Concentrations élémentaires (%) (Stevenson & Cole, 1999) et abondance des principaux groupements fonctionnels dans les acides humiques et fulviques (mmol.g⁻¹) (Steelnik, 1985)

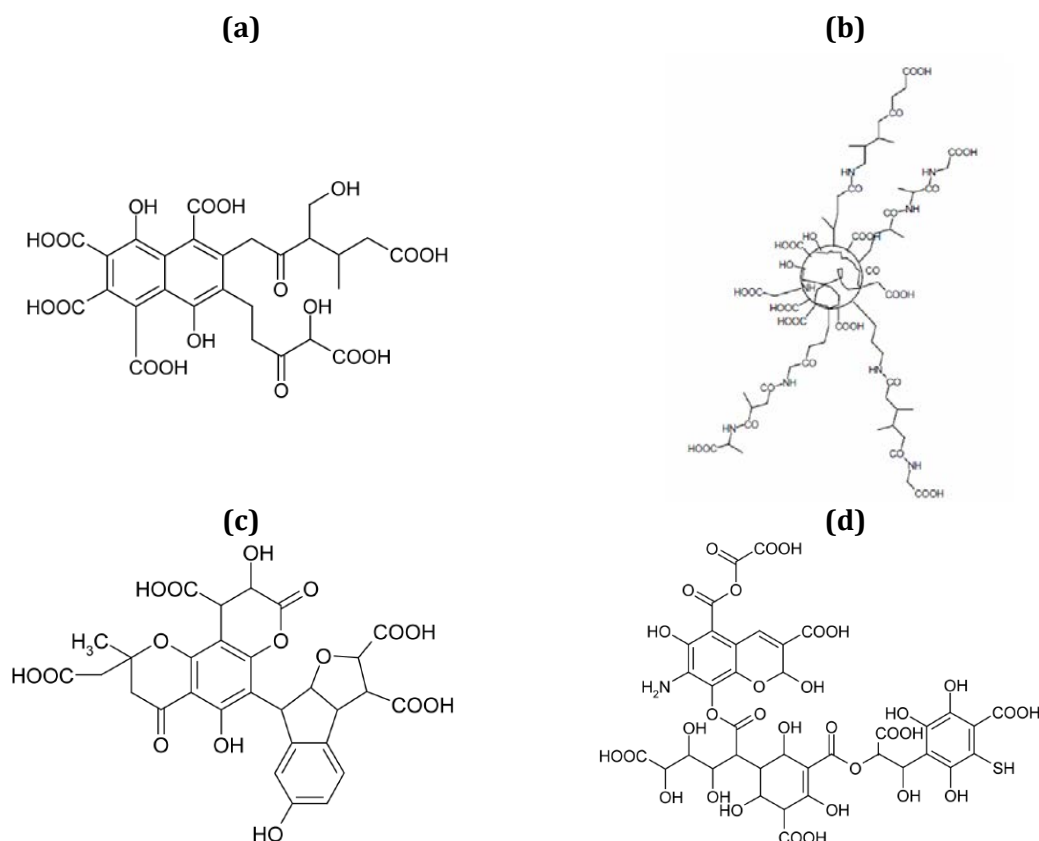
		Acide fulvique	Acide humique
C	%	41-51	54-59
O		40-50	33-38
H		4-7	3-6
N		0.9-3	0.8-4
S		0.1-4	0.1-2
Acidité totale	mmol.g ⁻¹	6,4-14,2	5,6-7,7
-COOH		6,1-11,2	1,5-5,7
-OH phénolique		0,3-5,7	2,1-5,7
-OH alcool		2,6-9,5	0,2-4,9
-C=O quinonique		0,3-2,0	1,4-2,6
-C=O cétonique		1,6-2,7	0,3-1,7
-O-CH		0,3-1,2	0,3-0,8

Les techniques de spectroscopie de masse, résonance magnétique nucléaire, spectroscopie infra-rouge, fluorescence X, etc. ont permis d'améliorer les connaissances sur la structure des substances humiques (Matynia, 2009). Sur la base des mécanismes considérés pour la formation des substances humiques, les modèles existant proposent une structure primaire des molécules humiques dont l'assemblage, selon leur capacité à former des liaisons intra et inter moléculaires, conduit à une structure secondaire plus complexe. Deux modèles s'opposent pour la formation de la structure secondaire: l'un considère un mécanisme micellaire et l'autre la formation d'une structure supramoléculaire. Pour un même modèle, tel que le modèle micellaire, il existe de nombreuses variantes qui sont décrits dans la Figure I.10.



[Figure I.10] Modèles structuraux des acides humiques d'après (a) Schulten & Schnitzer, (1993), (b) Stevenson (1994) and (c) Andreux & Munier-Lamy (1994).

Il existe également plusieurs modèles d'acides fulviques. Quelques modèles structuraux sont présentés en Figure I.11.



[Figure I.11] Modèles structuraux des acides fulviques d'après (a) Matynia (2009), (b) Andreux & Munier-Lamy (1994), (c) Leenheer & Rostad (2004) and (d) Alvarez-Puebla et al. (2006).

Cependant, la structure supramoléculaire des substances dites humiques semble être confirmée par l'observation microscopique effectuée sur les substances humiques. En effet, la structure des acides humiques se présenterait sous forme d'un agrégat de corpuscules globulaires complets et ramifiés (Almendros & Sanz, 1992).

I.3.2.4. Propriétés des substances humiques

Les substances dites humiques participent à l'agrégation comme agent collant, à la rétention de l'eau dans le milieu, mais également des composés minéraux ou organiques. En effet, par leurs multiples propriétés à la fois réductrices et tensioactives et surtout leur pouvoir « séquestrant » (adsorbant, complexant, chélatant) vis-à-vis de composés organiques et minéraux (métaux, pesticides ou composés pharmaceutiques entre autres), ils ont un rôle essentiel dans la solubilisation, l'accumulation, la biodisponibilité, la

dégradabilité, le transport et les échanges de ces composés dans les eaux, les sols et les sédiments (Busnot et al., 1995).

Le Tableau I.6 résume les différentes propriétés des substances humiques.

Tableau I.6 : Propriétés générales des substances dites humiques et leurs effets dans le sol (d'après Kulikowska et al. (2015), An et al. (2015), Hattab et al. (2014), et Grosbellet, 2010))

Propriétés		Effet dans le sol
Rétention de l'eau	Les SH retiennent jusqu'à 20 fois leurs poids en eau	Améliorent la rétention de l'eau
Agent collant persistant	Formation de microagrégats par association avec particules minérales fines (argiles, limons)	Stabilisation de la structure du sol
Effet tampon (pH)	Possèdent un grand pouvoir tampon	Limitent les variations de pH Permettent de maintenir une réaction uniforme dans le sol
Echangeur de cations	Acidité	Augmentent la capacité d'échange cationique
Minéralisation	Les substances humiques se dégradent	Source nutritive pour les plantes de N, P et S
Chélation	Forment des complexes stables avec Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , et autres cations polyvalents	Favorisent la biodisponibilité des micronutriments pour les plantes Elimination des pollutions aux cuivre et cadmium présents dans les sols. Comme pour le plomb qui verra sa toxicité et sa mobilité diminuer par sa complexation sur les acides humiques
Combinaison avec les polluants organiques	Modifie la bioactivité et la biodégradation	Rétention

I.3.3. Rôle de la matière organique dans la structuration des milieux poreux naturels et anthropisés

I.3.3.1. Considérations préalables

La structure d'un système donné est définie par la disposition spatiale de l'ensemble de ses constituants, ainsi que la nature et l'intensité des liaisons qui existent entre eux (Stengel, 1990). La structure peut avoir un caractère dynamique, du fait de l'hétérogénéité spatiale des constituants et de son évolution dans le temps (Badin, 2009; Grosbellet, 2010). Elle peut au contraire être très stable. La stabilité peut être considérée comme la capacité du système à conserver l'arrangement de sa structure quand elle est soumise à une contrainte ou autre facteur d'influence. Dans un sol ou autre milieu poreux analogue, elle est évaluée par la stabilité des agrégats (Kay, 1990) qui sont définis comme un volume de sol dans lequel les forces de cohésion entre les particules primaires sont supérieures aux forces existant entre les agrégats (Oades, 1993).

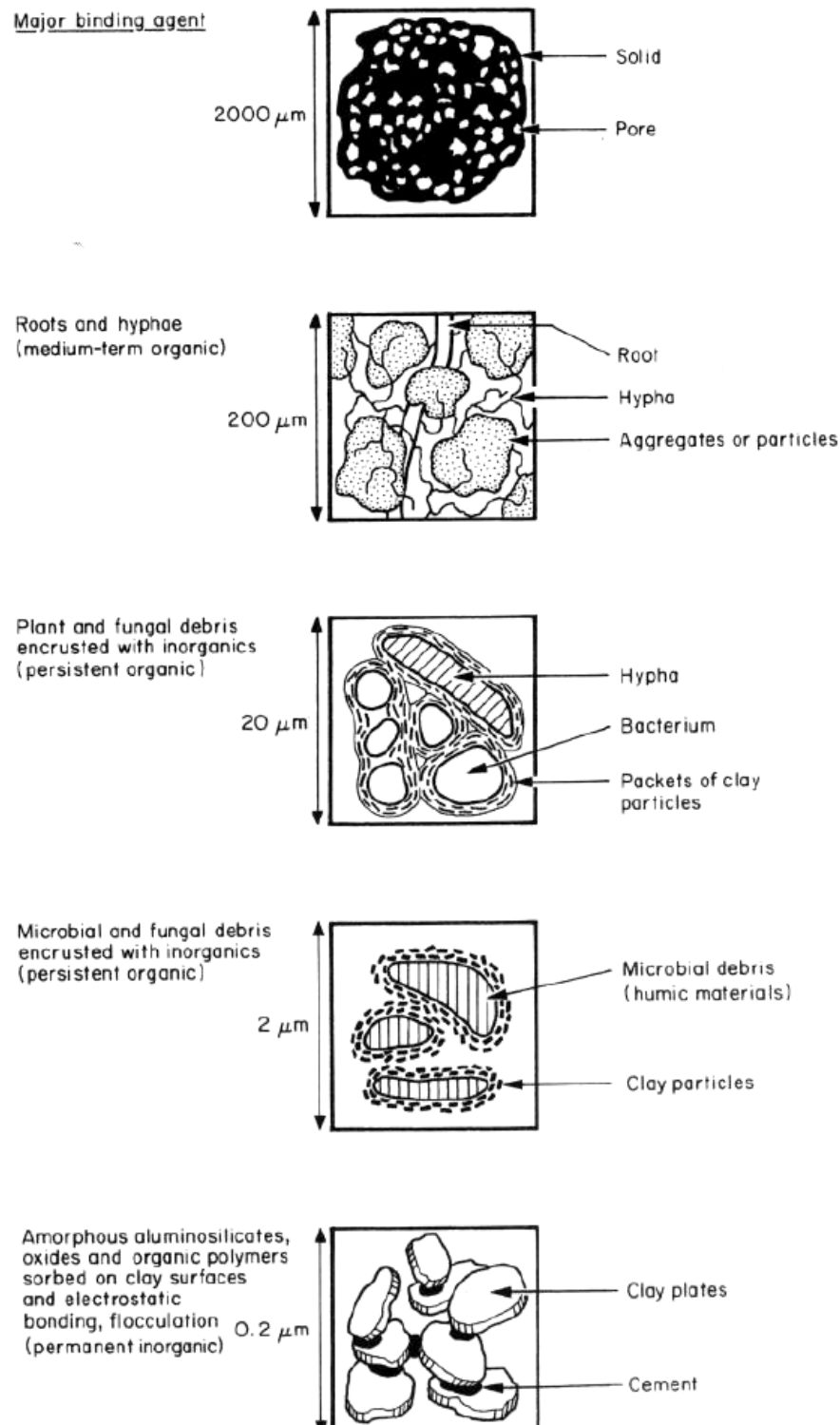
I.3.3.2. La matière organique, facteur important dans l'agrégation

La contribution de la matière organique dans l'agrégation et la stabilité structurale des sols est liée à sa propre décomposition et évolution (Monnier, 1965). Cependant, une relation générale entre la teneur globale en matière organique d'un sol et sa stabilité structurale ne peut pas être établie. Il est possible que seule une fraction spécifique de la matière organique du sol soit impliquée dans la stabilisation des agrégats (Díaz et al., 1994). Bronick et al., (2005) ont proposé une liste des principaux composés organiques responsables de l'agrégation. Les composés facilement dégradables, tels que les carbohydrates, selon leur nature et leur source, peuvent avoir un impact positif sur la structure du sol. Les polysaccharides permettent l'initiation de l'agrégation, sans pour autant garantir une stabilité des agrégats sur le long terme. La lignine est un facteur clé de l'agrégation, comme les substances humiques qui permettent de stabiliser les agrégats en diminuant la vitesse de ré-humectation des agrégats, limitant leur éclatement (Chenu et al., 2000). D'autres facteurs sont également responsables de la structure du sol.

I.3.3.2.1. Mécanismes d'agrégation

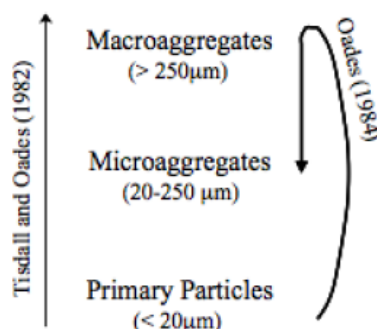
Tisdall & Oades (1982) ont proposé le modèle de hiérarchie d'agrégat pour décrire la formation des agrégats dans un sol ([Figure I.12]). Dans ce modèle, différents agents de fixation (transitoires, temporaires et persistants) agissent à des stades différents de l'agrégation. Les particules primaires libres et les agrégats limoneux ($<20\mu\text{m}$) interagissent pour former des microagrégats ($20\text{-}250\mu\text{m}$) par l'intermédiaire d'agents de liaison persistants tels que des composés humiques, des cations métalliques polyvalents, des oxydes et des aluminosilicates. Ces micro-agrégats stables interagissent à leur tour pour former des macroagrégats ($>250\mu\text{m}$) par l'intermédiaire d'agents de liaison

temporaire (hyphes fongiques ou racines) et transitoire (polyssacharides microbiens ou végétaux). Selon l'ordre de hiérarchie des agrégats et des agents de liaison, la stabilité des microagrégats est plus élevée et moins dépendante des facteurs externes que celle des macroagrégats. Dans ce modèle les microagrégats sont formés en premier et servent ensuite pour la formation des macroagrégats, selon un mécanisme séquentiel.



[Figure I.12] Modèle de formation des agrégats avec les principaux agents de liaison (d'après Tisdall & Oades, 1982).

Oades a proposé en 1984 une évolution de ce modèle, notamment en considérant que les microagrégats sont formés au sein même des macroagrégats. Selon Oades (1984), la MO particulaire fraîche n'a que de faibles propriétés agrégeantes. C'est sa décomposition qui entraîne une augmentation rapide et importante de la stabilité structurale. À mesure que les micro-organismes décomposent la MO particulaire, ils produisent des polysaccharides extracellulaires qui agissent comme agents de liaison entre les particules minérales (Jastrow, 1996) et forment des macroagrégats. A l'intérieur de ces derniers, la dégradation des matières organiques labiles et accessibles laisse place à des matières organiques récalcitrantes. Ainsi, l'association en macroagrégats de particules minérales fines (argiles, limons) et de composés organiques récalcitrants entraîne la formation de complexes très stables, les microagrégats ([Figure I.13]).



[Figure I.13] Modèle proposé par Tisdall & Oades (1982) en évolution du postulat de Oades (1984) sur la hiérarchie de formation des agrégats (d'après Six et al. (2004)).

Plusieurs études ont par la suite complété et consolidé ce modèle. Elliot (1986) a montré que les macroagrégats contiennent plus de matière organique labile et moins évoluée (minéralisée) que les microagrégats. Oades & Waters (1991) ont montré que la formation des agrégats et leur stabilisation sont dirigées par la MO, appuyé par Golchin et al. (1994) qui ont validé le concept basé sur les interactions entre matière organique, le biote du sol et les particules primaires menant à la formation et à la stabilisation des microagrégats. De plus, Angers et al. (1997) ont également corroboré le principe de formation des microagrégats au sein des macroagrégats, par le traçage au ^{13}C et ^{15}N de la paille de blé apportée comme amendement organique. Enfin, Chefetz et al. (2002) ont montré que plus les agrégats sont petits, plus les structures aromatiques sont nombreuses, renforçant la stabilité des microagrégats.

D'autres études ont proposé de petites variantes du concept présenté, mais toujours avec la même dynamique, en mettant en avant le rôle de la matière organique, surtout avec la matière organique particulaire (POM) responsable de la formation des microagrégats au sein des macroagrégats (Six et al., 2004).

I.3.3.2.2. Notion de complexe argilo-humique

Les complexes argilo-humiques constituent la structure de base des microagrégats qui donnent la géométrie de l'espace microporal des sols allant du nm au µm (Hubert,

2009). Ces complexes résultent de l'association de particules d'argile et de matière organique de type humique pour la plupart des auteurs, mais pouvant être présente sous toutes ses formes (vivante ou inerte, fraîche, transitoire ou réfractaire). D'un point de vue chimique, l'argile et l'humus toutes deux chargées électronégativement ne peuvent se lier que par l'intermédiaire de ponts cationiques. Les éléments reliant l'argile et l'humus sont principalement les ions calcium, magnésium, les ponts calciques étant les plus stabilisants (Locatelli, 2013). Cependant, cette structure est labile sous la circulation d'eau faiblement minéralisée. L'activité biologique a alors un rôle fondamental par ses apports de molécules organiques permettant d'« enrober » les complexes et de les protéger de l'action de l'eau.

Les complexes argilo-humiques sont qualifiés de « complexes adsorbants », car ils retiennent les cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ...) susceptibles de s'échanger avec la solution du sol. Cette propriété contribue fortement à la capacité d'échange cationique (CEC) des sols. Plus elle est élevée, moins les cations seront lessivés (Locatelli, 2013).

I.3.3.3. Rôle de la structure physique dans la protection de la matière organique

Par la formation de complexes argilo-humiques, la matière organique protège l'argile contre la dispersion en assurant la stabilité structurale (Badin, 2009), et se protège elle-même physiquement de la dégradation par les microorganismes (Puget et al., 1995), car la taille et la faible intraporosité de ces agrégats empêche le contact de la matière organique interne avec les cellules microbiennes du milieu extérieur. La protection est d'autant plus forte que la matière organique a elle-même une structure chimique stable (Plante & McGill, 2002). Ces processus sont déterminants pour le stockage et la stabilisation du carbone dans le sol à long terme (Gale et al., 2000; Six et al., 1998).

Cependant, cette « protection » de la matière organique est moins efficace contre les enzymes exocellulaires qui peuvent plus facilement que les cellules pénétrer par diffusion et catalyser la dégradation partielle de certaines chaînes moléculaires. Des métabolites solubles sont ainsi formés, qui peuvent ensuite selon les conditions de milieu être libérés et minéralisés, ou ré-incorporés dans la formation de macromolécules encore plus complexes. Six et al. (1998) ont développé un modèle conceptuel pour expliquer l'influence de divers facteurs de perturbation (par exemple, le travail du sol) sur le taux de stabilisation de la MO.

I.4. Problématique des micropolluants dans les STEU

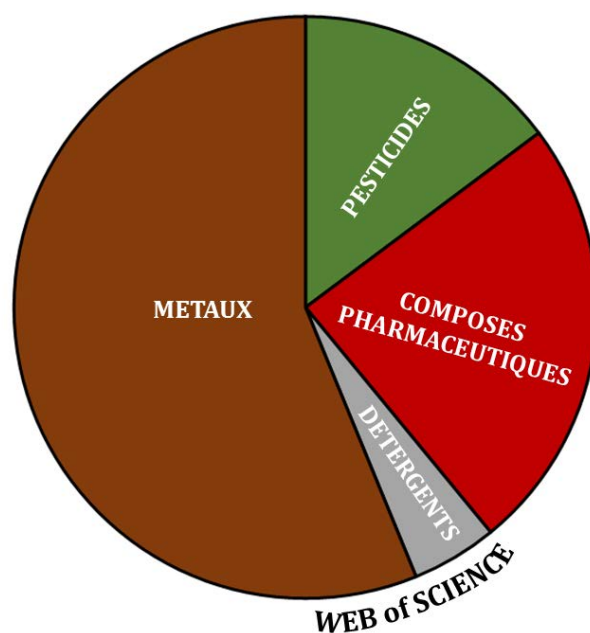
Outre la charge organique apportée par les eaux usées (matière carbonée), les stations d'épuration doivent être en mesure d'éliminer les charges azotée et phosphorée. Désormais, on distingue également les pollutions liées aux micropolluants minéraux et organiques. Cependant, à la base, les stations d'épuration ne sont pas conçues pour traiter de telles pollutions. Les polluants métalliques n'ont été réglementés qu'à partir des années 2000 dans la directive cadre sur l'eau de 2000 et 2008. Dans le cas des polluants organiques, la majorité des polluants classés comme substances prioritaires sont les pesticides. Présents à très faibles concentrations dans les eaux usées (de l'ordre du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$), ces polluants organiques sont difficiles à analyser et éliminer. Ils font l'objet désormais de nombreuses études car ils peuvent avoir des impacts négatifs sur les milieux récepteurs, les écosystèmes et l'homme (Batt et al., 2006; Fent et al., 2006; Pruden et al., 2006).

Dans le cas des stations de traitement classiques, les boues présentes dans le système jouent un rôle clé dans la rétention de ces polluants (Bergé et al., 2016; Coquery et al., 2011; Lachassagne, 2015a; Lachassagne et al., 2013; Lachassagne et al., 2015; Pomiès et al., 2015; Soulier et al., 2011; Verlicchi & Zambello, 2015). Dans le cas des FPR à écoulement vertical, le dépôt de surface joue aussi un rôle important dans la performance: il a par exemple été montré son rôle majeur dans la rétention du phosphore notamment dans les systèmes avec injection amont de chlorure ferrique ou autres floculants (Kim et al., 2015b). Par ses capacités d'adsorption et de biodégradation, elle pourrait également jouer un rôle épuratoire important vis-à-vis des micropolluants organiques et métalliques. Ce paragraphe va présenter de manière non exhaustive les grandes familles de micropolluants qui sont retrouvés dans les eaux usées, et les grands principes qui contrôlent leur devenir au sein de milieux liquides/solides.

I.4.1. Origine et familles d'intérêts

Dans les FPR, l'intérêt sur le devenir et l'élimination des polluants métalliques est apparu dès les années 1990. Au contraire, l'intérêt pour les polluants organiques, que ce soit des composés pharmaceutiques, des produits de soins et cosmétiques, ou encore des détergents, est apparu plus tard, dans les années 2000, avec une augmentation des études ces dernières années. Sur la période de 1985 à 2017, sur 210 articles identifiés sur Web of Science avec les termes « métaux », « pesticides », « herbicides », « insecticides », «

pharmaceuticals and personal care products », « pharmaceuticals », « xenobiotics », et enfin « surfactants » ou « LAS » (sulfonate d'alkylbenzène, qui est un composé principalement étudié dans la famille des détergents). Pour renforcer cette recherche, les termes plus généraux comme « micropollutants » ou « emerging contaminants » ont été utilisés. Plus de 50% des articles relatifs aux FPR portent sur les polluants métalliques ([Figure I.14]). L'étude des composés pharmaceutiques apparaît dans environ un quart des articles répertoriés, l'étude des pesticides dans environ 15% des articles. Peu d'articles portent sur les détergents et surtout que ceux-ci s'intéressent à une catégorie restreinte de détergents (principalement les sulfonates d'alkylbenzène, nommés LAS) ([Figure I.14]).



[Figure I.14] Contributions relatives des articles publiés concernant les FPR et portant sur l'étude de quatre principaux groupes de composés (métaux, pesticides, composés pharmaceutiques et détergents), recherchés sur une période de 1985 à 2017, avec Web of Science.

La suite de ce paragraphe donne des généralités sur les polluants métalliques (métaux) et organiques (détergents et composés pharmaceutiques), en lien les études qui ont été réalisées ensuite au cours de la thèse. Les pesticides, qui n'ont pas fait l'objet d'un suivi analytique, ne sont pas évoqués dans les lignes qui suivent.

I.4.1.1. Eléments traces métalliques

Les ETM, également appelés « métaux lourds » par abus de langage, en raison de leur forte masse volumique (Sebastian, 2013), sont présents dans la croûte terrestre à des concentrations inférieures à 1000 ppm. C'est pourquoi on parle d'éléments traces. On regroupera également sous le terme « ETM » les métalloïdes comme l'arsenic.

Les ETM regroupent ainsi :

- ✚ les oligoéléments (métaux ou non) tels que cuivre (Cu), zinc (Zn), bore (B), manganèse (Mn), fer (Fe), nickel (Ni), vanadium (V), molybdène (Mo), chrome (Cr), étain (Sn), arsenic (As), etc.
- ✚ les métaux dangereux pour les organismes vivants tels que le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd), etc.

Les oligoéléments sont nécessaires à faibles doses aux organismes vivants et l'absence de certains éléments peut limiter la croissance de certains organismes. En revanche, à des teneurs excessives ou selon leur forme chimique, ces éléments peuvent devenir toxiques pour les organismes. Certains de ces éléments sont soumis à une réglementation, notamment le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel qui sont classés comme substances prioritaires dans la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE (2000).

Les ETM peuvent provenir à la fois de sources naturelles et anthropiques. Dans les eaux usées, ils proviennent majoritairement de la consommation domestique (produits d'hygiène, détergents, etc.) et du lessivage des surfaces imperméabilisées par les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux de lavage) (Haeusler & Berthoin, 2015). Outre la contamination des milieux récepteurs par la présence des métaux dans les effluents à la sortie des stations d'épuration. Il faut également surveiller leur teneur dans les boues issues de l'épuration des eaux, qui après épandage peuvent être une source d'ETM pour les sols ou des nappes après migration. C'est pourquoi une réglementation a été mise en place, avec des seuils de concentration présentés dans le Tableau I.7.

Tableau I.7 : Normes relatives aux teneurs en métaux dans les boues d'épuration susceptibles d'être épandues (Arrêté du 8 janvier 1998 « épandage des boues des STEP », complété par les circulaires d'application des 14 mars 1999 et 18 avril 2005)

Eléments traces	Valeur limite dans les boues (mg.kgMS ⁻¹)	Flux maximum cumulé en 10 ans (g.m ⁻²)
Cadmium	10*	0,015**
Chrome	1000	1,5
Cuivre	1000	1,5
Mercure	10	0,015
Nickel	200	0,3
Plomb	800	1,5
Zinc	3000	4,5
Cr+Cu+Ni+Zn	4000	-

*Valeur modifiée au 1^{er} janvier 2004

**Valeur modifiée au 1^{er} janvier 2001

I.4.1.2. Micropolluants organiques

I.4.1.2.1. Détergents

Les détergents sont un groupe de composés chimiques utilisés dans les produits d'entretien domestiques et de soins personnels et industriels comme les textiles, les peintures, les polymères, les formulations de pesticides, les produits pharmaceutiques, extraction minière, etc. (Ying, 2006). Ils sont capables d'avoir une action « nettoyante » par leur aptitude à abaisser la tension superficielle du liquide dans lequel ils sont dissous. Ces composés méritent une attention particulière du fait de leur impact sur les écosystèmes et des quantités importantes retrouvées dans les eaux usées (Bergé et al., 2016; Mungray & Kumar, 2009).

D'une manière générale, ils sont constitués d'un tensioactif et d'un ensemble de produits chimiques appelés adjuvants, qui ont un rôle secondaire (adoucissement de l'eau, réduction de la redéposition de la salissure, etc.). La matière active du détergent reste avant tout le tensioactif. Il se définit par la présence à la fois d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (caractère amphiphile). Diverses structures de tensioactifs existent, notamment par la nature de la partie hydrophile, qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe est souvent composée d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non.

I.4.1.2.2. Résidus médicamenteux

Les composés pharmaceutiques ou résidus de médicaments sont de plus en plus étudiés par la communauté scientifique (Barbosa et al., 2016; Choubert et al., 2011; Luo et al., 2014; Pomiès et al., 2013). L'intérêt scientifique s'est retrouvé augmenté du fait de l'émergence d'outils analytiques permettant de mesurer des concentrations en composés de plus en plus faibles, et de la preuve que ce type de molécules peut avoir un effet biologique même à faible dose (Hirsch et al., 1998). Cependant, ils restent encore non réglementés et il n'existe pas de normes limitant spécifiquement leur concentration en sortie de stations d'épuration ou encore dans les boues. Trois nouvelles substances pharmaceutiques sont cependant incluses dans la première liste de vigilance des polluants émergents qui pourraient être, dans le futur, intégrées à la liste des substances prioritaires. Il s'agit du diclofénac, 17-bêta-estradiol, 17-alphaéthinyloestradiol.

Les composés utilisés sont divers selon qu'ils concernent les milieux domestiques ou hospitaliers, et leurs champs d'application sont également nombreux (composés oestrogéniques, antibiotiques, anti-inflammatoires, antiépileptique, antifongique, etc.). Ces composés actifs après avoir été consommés ne sont souvent que partiellement

métabolisés et se retrouvent excrétés dans les urines et les fèces. C'est pourquoi, on les retrouve dans les eaux usées en entrée de stations d'épuration. Les stations d'épuration n'étant pas conçues au départ pour éliminer ce type de molécules, elles en rejettent une grande partie dans l'environnement (Suárez et al., 2008).

I.4.2. Elimination des micropolluants dans les STEU : mécanismes impliqués

I.4.2.1. Généralités sur les performances des FPR

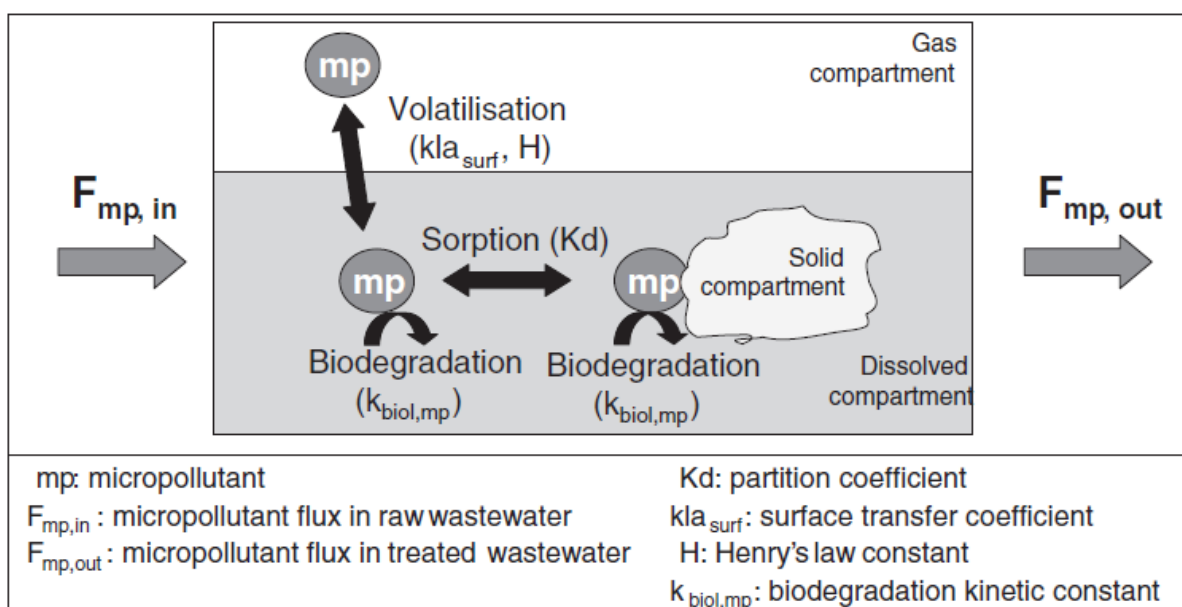
Les micropolluants métalliques et organiques étant présents dans les eaux usées, il est logique de constater que les rejets de STEU domestiques constituent un point d'entrée important des micropolluants dans les milieux aquatiques (Miège et al., 2009; Pomiès et al., 2013). Pour comprendre le devenir des micropolluants dans la STEU avant leur rejet dans les milieux aquatiques, de nombreuses études se sont intéressées aux capacités d'élimination des procédés mis en œuvre dans les stations d'épuration d'eaux usées. Spécifiquement dans les FPR, les taux d'élimination des micropolluants ont été principalement étudiés par des bilans en entrée et en sortie (E/S) avec des prélèvements d'effluent sur 24h. Les taux d'abattement E/S s'avèrent élevés pour les métaux, notamment Cd, Fe et Cu (Maine et al., 2006; Marchand et al., 2010). D'après Li et al. (2014) et Verlicchi & Zambello (2014), la performance des filtres plantés de roseaux est comparable à celle des stations d'épuration conventionnelles, voire meilleure, pour les composés pharmaceutiques. Un abattement E/S supérieur à 70% a été observé dans les filtres plantés pour l'ibuprofène, le naproxène, l'acide salicylique, le sulfaméthoxazole ou encore l'aténolol (Li et al., 2014; Verlicchi & Zambello, 2014). De plus, Matamoros et al. (2007 et 2009) rapportent que les filtres plantés verticaux semblent plus efficaces que les autres dans l'abattement du diclofénac, de l'ibuprofène, du naproxène et de l'acide salicylique, mais ces résultats restent à étayer (Avila et al., 2014a; Li et al., 2014; Verlicchi & Zambello, 2014). Cependant, certains composés restent difficilement éliminer, tels que le diclofénac, la kétoprofène et la carbamazépine (Li et al., 2014; Verlicchi & Zambello, 2014). Cependant, les bilans E/S ne permettent pas de conclure précisément sur le devenir des micropolluants (Peysson & Vulliet, 2013; Pomiès et al., 2013; Suárez et al., 2008).

C'est pourquoi, certains auteurs ont commencé à s'intéresser aux mécanismes possibles régissant l'élimination des micropolluants dans les FPR (Dordio & Carvalho,

2013). Notamment, des études à l'échelle pilote et focalisées sur un nombre limité de polluants (un ou deux par exemple), se sont développées ces dernières années (Lyu et al., 2018; Zhang et al., 2017).

I.4.2.2. Mécanismes d'élimination

Comme dans les STEU dites classiques, trois processus peuvent intervenir dans les FPR: la solubilisation, les interactions de surface (sorption et désorption) et les réactions chimiques et biologiques ([Figure I.15]. La volatilisation et la sorption consistent à un transfert du micropolluant du compartiment dissous aux compartiments gazeux ou solide, alors que la biodégradation implique une élimination (totale ou partielle si transformation en métabolites) du micropolluant de la phase dissoute ou solide. Plus particulièrement, des premiers éléments sur la sorption des micropolluants sur les boues des STEU ont été abordés (Coquery et al., 2011; Lachassagne, 2015a; Soulier et al., 2011; Verlicchi & Zambello, 2015). Pour certaines de ces études, l'intérêt de prendre en compte la matrice « boue » est de pouvoir distinguer les substances stockées dans les boues de celles transformées lors des traitements (Coquery et al., 2011; Soulier et al., 2011; Vulliet et al., 2014) ou encore de pouvoir évaluer l'aptitude des boues à être valorisées en épandage sur les sols agricoles (Lachassagne et al., 2013).



[Figure I.15] Schéma des mécanismes régissant le devenir des micropolluants (Pomiés et al., 2013).

Dans le cadre de cette thèse, les travaux ont principalement porté sur la couche de boue de surface. Ainsi dans les mécanismes décrits ci-après, une attention plus particulière sera portée sur les mécanismes mettant en jeu directement la phase solide que constitue ce dépôt de surface.

I.4.2.2.1. Adsorption sur la matrice solide

L'adsorption résulte tout d'abord de l'interaction d'une espèce chimique en solution dans un fluide avec la surface d'une particule solide. Dans les FPR, l'adsorption des polluants peut avoir lieu sur les matières en suspension (particules, flocs) contenues dans les eaux usées (Matamaros et al., 2005). Les espèces adsorbées sont alors retenues à la surface du massif filtrant avec les particules support. L'adsorption peut également s'opérer lors de la percolation des eaux usées au travers de la couche de boues puis du milieu filtrant. Le phénomène est généralement réversible et un équilibre tend à s'établir entre adsorption et désorption. L'adsorption s'opère par plusieurs phénomènes, tels que les interactions hydrophobes ou électrostatiques (Helali et al., 2009; Verlicchi & Zambello, 2014). Ce processus contrôle la mobilité des solutés dans les milieux poreux où la phase fluide (généralement de l'eau) est mobile et la phase solide statique.

Cas des ETM

Dans le cas des ETM, la précipitation, la biosorption et la bioaccumulation peuvent s'opérer.

La précipitation est un des principaux mécanismes de rétention des métaux dans les boues. La solubilité des métaux est à l'origine de leur passage de la phase soluble vers la phase particulaire. De plus, selon leur solubilité et leur concentration, les métaux vont être présents de manière plus ou moins importante dans la fraction soluble de l'eau usée et de la boue.

Les métaux peuvent se retrouver impliqués dans des complexes de « sphère externe » ou de « sphère interne ». Dans le cas des « complexes de sphère externe », l'adsorption des métaux ne se fait pas directement avec la surface des particules de la matrice, mais ils sont présents dans une sphère de molécules d'eau enrobant les particules, appelée couche d'hydratation. Dans le cas des « complexes de sphère interne », l'adsorption fait intervenir une liaison chimique forte, sans molécules d'eau interposées. Elle peut se produire entre un ion métallique et un ligand organique et inorganique. On appelle ligand un groupe fonctionnel, un atome ou un ion lié à un groupe central d'atomes ou d'ions. On parle alors de complexation ou de chélation.

La biosorption est un processus qui consiste en la rétention des ions métalliques sur les matériaux solides d'origine biologique (Pagnanelli et al., 2009; Yuncu et al., 2006).

La bioaccumulation peut également intervenir mais de manière moins significative dans la rétention des métaux (Guibaud et al., 2005). Il s'agit de l'interaction active entre les cellules et les ions métalliques qui peuvent pénétrer à l'intérieur de celles-ci.

Cas des micropolluants organiques

Pour évaluer la sensibilité de ces composés à se sorber, deux paramètres peuvent être utilisés : K_{ow} et K_d . Le K_{ow} est le coefficient de partage octanol-eau, généralement utilisé sous forme de son log. Il exprime le caractère hydrophobe d'une substance et est un indicateur de sa propension à être adsorbée sur des matières organiques (Rogers, 1996). Plus la valeur du log K_{ow} est grande, plus la substance possède une affinité avec l'octanol, affinité supposée de même nature que celle impliquée dans les interactions hydrophobes micropolluants / POM (Tableau I.8). Les équilibres d'adsorption dépendent des caractéristiques des surfaces solides, de l'espèce considérée, ainsi que des conditions de milieu (pH, Eh, etc.) qui peuvent modifier l'état des surfaces ou du soluté. Par exemple, le pH peut modifier l'état d'ionisation de certains groupes atomiques (acides ou amines notamment) et ainsi modifier l'affinité d'une substance donnée avec l'eau d'une part et avec la POM d'autre part.

Par ailleurs, le coefficient K_d est également un coefficient important pour exprimer la sorption d'une substance (Pomiés, 2013). Il est le rapport entre la concentration en micropolluant retenu sur la phase particulaire et celle subsistant en phase dissoute à l'équilibre.

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} \text{ (Eq. 3)}$$

Avec : à l'équilibre, C_s : concentration du composé adsorbé ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et C_{aq} : concentration du composé en phase aqueuse ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Comme le log K_{ow} , il a été déterminé des gammes de valeur pour le K_d afin d'exprimer le potentiel de sorption du composé (Tableau I.8).

La composition de la matière organique est aussi très importante dans la sorption des polluants. La nature et le nombre des groupements fonctionnels à sa surface, dont l'état est lié au pH, contrôlent la sorption. Dans le cas de la MO d'origine naturelle, les composés carboxyliques et phénoliques sont généralement majoritaires. La capacité d'adsorption de la MO est ainsi liée au nombre de groupements fonctionnels porteurs d'atomes d'oxygène. Enfin, le degré d'aromaticité de la MO peut également influencer l'adsorption des composés hydrophobes à sa surface (Xing, 1997).

I.4.2.2.2. Autres phénomènes mis en jeu

Certains composés peuvent subir une volatilisation, ou être transformés en produits volatils. Ils peuvent alors être exportés du milieu par transport de matière vers la phase gazeuse. Lorsque le composé est initialement en solution, l'équilibre avec la phase gazeuse est régi par la loi de Henry. Plus la constante de Henry est élevée, plus le transfert en phase gazeuse sera favorisé (Tableau I.8). D'une manière générale, ce processus est cependant marginal par rapport aux autres phénomènes (Nikolaou et al., 2007).

La dégradation des micropolluants peut s'opérer directement: les micropolluants sont alors utilisés comme source de matériel cellulaire et d'énergie pour la croissance d'une biomasse microbienne spécifiquement aptes à les dégrader. Mais dans la plupart

des cas, les concentrations en micropolluants sont trop faibles et la dégradation s'opère alors par cométabolisme par des communautés microbiennes non spécifiques (Pomiès et al., 2013). La biodégradation peut être totale ou ultime (on parle alors de minéralisation), ou partielle avec libération de métabolites, qui restent également un enjeu majeur dans l'élimination des micropolluants (Dordio & Carvalho, 2013; Li et al., 2014). En effet, ils peuvent être plus toxiques que le composé initial.

La biodégradation des micropolluants est essentiellement observée en conditions aérobies, en présence simultanée de carbone biodégradable et d'azote ammoniacal, mais elle peut s'opérer en conditions anaérobies pour certains composés (Li et al., 2014). La biodégradabilité des micropolluants est favorisée s'ils se trouvent dans la phase dissoute (Pomiès, 2013). En outre, ces composés avec une structure simple et une solubilité importante dans l'eau seront plus enclins à la dégradation par les microorganismes, du fait de leur biodisponibilité et éventuellement de la similarité de ces composés avec ceux utilisés naturellement par les microorganismes comme source d'énergie. Cependant, les résidus médicamenteux sont des molécules souvent complexes et parfois toxiques et seront dégradés de manière plus lente (Dua et al., 2002). Dans le cas des détergents, la biodégradation primaire fait perdre à la molécule sa tensioactivité mais ne l'élimine pas totalement du milieu (Yazid, 2010). Pour évaluer la biodégradabilité d'un composé, Suarez et al. (2008) ont défini une échelle basée sur la constante cinétique de biodégradation k_{biol} (Tableau I.8).

Les phénomènes de biodégradation et de volatilisation sont susceptibles de se produire exclusivement pour les micropolluants organiques.

Tableau I.8 : Prépondérance relative de différents processus selon les valeurs de certaines constantes caractéristiques

	Transfert gazeux	BIODEGRADATION	ADSORPTION		
	Constante de Henry (H)	Constante de biodégradation (k_{biol})	Log K_{ow}	Log K_d	K_d
	atm.m ⁻³ .mol ⁻¹	(L.gMES ⁻¹ .j ⁻¹)			L.kg ⁻¹
Faible potentiel	<10 ⁻⁴ (1)	<0,1(2)	<2,5(1)	<2(3)	<300(5)
				< 2.67(4)	< 500(4)
Fort potentiel	>10 ⁻⁴ (1)	>10(2)	>4(1)	>4(3)	
				>2,67(4)	>500(4)

(1)Rogers, 1996

(2)Suarez et al., 2008 ; Joss et al., 2006

(3)Clara et al., 2004

(4)Ternes & Joss, 2006

(5)Joss et al., 2005

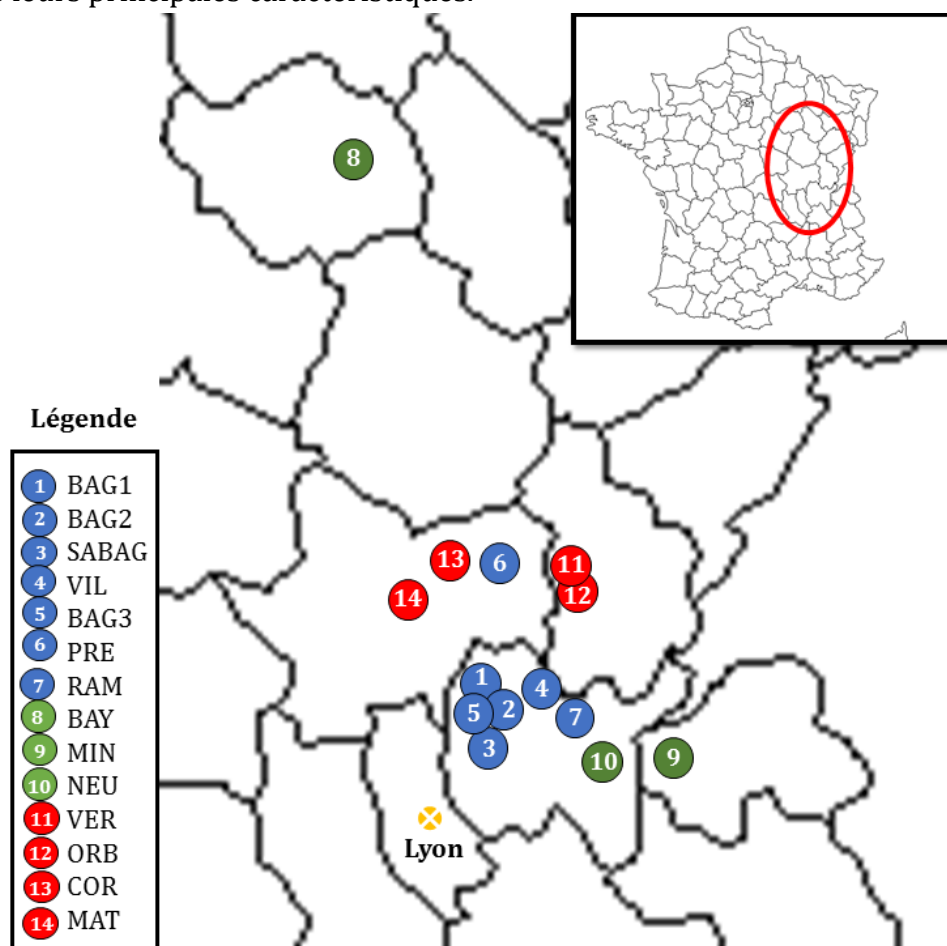
Enfin, il faut noter que le degré de contribution de ces mécanismes dépend de nombreuses variables telles que des caractéristiques des eaux usées entrantes (pH, MO dissoute), des conditions opératoires (temps de séjour des eaux, aération, mode d'alimentation, etc.) et environnementales (température, humidité, etc.) (Bo et al., 2015; Dordio & Carvalho, 2013; Lachassagne et al., 2015) ou encore des propriétés physicochimiques des polluants (structure moléculaire, polarité, pKa, solubilité dans l'eau, log K_{ow}, volatilité et stabilité chimique) (Dordio & Carvalho, 2013; Lachassagne, 2015a).

[CHAPITRE II] MATERIELS et METHODES

II.1. Stations d'étude

II.1.1. Description générale des stations

Quatorze stations de filtres plantés de roseaux conçues et construites par la société SCIRPE ont été sélectionnées pour appréhender la diversité des conditions possibles. Les critères de choix ont été la nature des procédés utilisés, devant être représentatifs des différentes options technologiques de la société SCIRPE, la taille (capacités de traitement), le nombre d'années de fonctionnement, et enfin la relative proximité de Lyon. L'emplacement géographique des stations est précisé sur la [Figure II.1. Le Tableau II.1 résume leurs principales caractéristiques.



[Figure II.1] Localisation des quatorze stations de filtres plantés de roseaux sélectionnées pour cette étude

Tableau II.1: Caractéristiques des stations de FPR verticaux étudiées.

Références FPR		BAG1	BAG2	SABAG	VIL	BAG3	PRE	RAM	BAY	MIN	NEU	VER*	ORB	COR	MAT
Caractéristiques générales	Type de procédé	Système français classique							AZOE®		AZOE-N®	AZOE-NP®			AZOE-P®
	Villes raccordées	Bâgé-la-Ville (01)		Saint-André-de-Bâgé (01)	Villemotier (01)	Bâgé-la-Ville (01)	Prety (71)	Ramasse (01)	Bayel (10)	Minzier (74)	Neuville-les-Dames (01)	Vercia (39)	Beaufort (39)	Cormatin (71)	Matour (71)
	Capacité nominale	1100	500	800	350	290	700	350	1200	1000	1600	1100	2000	1000	1600
	Date de mise en marche	01/2004	06/2007	06/2008	10/2008	10/2011	10/2015	07/2016	12/2008	07/2009	03/2011	09/2004	08/2010	06/2015	10/2010
Traitements préliminaires	Dessableur	oui	non	non	non	non	non	non	non	non	oui	non	oui (depuis 2012)	oui	oui
	Taille de la maille du dégrilleur (mm)	15	15	3	30	20	15	15	3	10	3	3	3	3	3
Présence d'un lit bactérien et/ou injection de FeCl ₃		Aucun							Lit bactérien			Lit bactérien + FeCl ₃			
Caractéristiques du 1 ^{er} étage	Surface d'une cellule	240	217	171	151	135	280	140	199	200	267	100	302	333	252
	Nombre de cellules	6	3	6	3	3	3	3	6	5 (3 anciennes+ 2 nouvelles)	6	6	6	3	6
	Surface totale	1440	651	1026	452	405	840	420	1192.5	1000	1599	600	1812	999	1512
	Hauteur de matériaux	80 (30 cm graviers 2/5)	80 (30)	80(30)	80(30)	80(20)	100	80(30)	80(20)	80(20)	80(30)	80(30)	80(30)	80 (30)	80(20)
	Immersion partielle du filtre au fond	Non							Non		Oui	Oui			Non

*procédé étudié dans Kim, 2014

II.1.2.Procédés étudiés

II.1.2.1. Fonctionnement des procédés

Deux filières de traitement ont été étudiées dans ce travail :

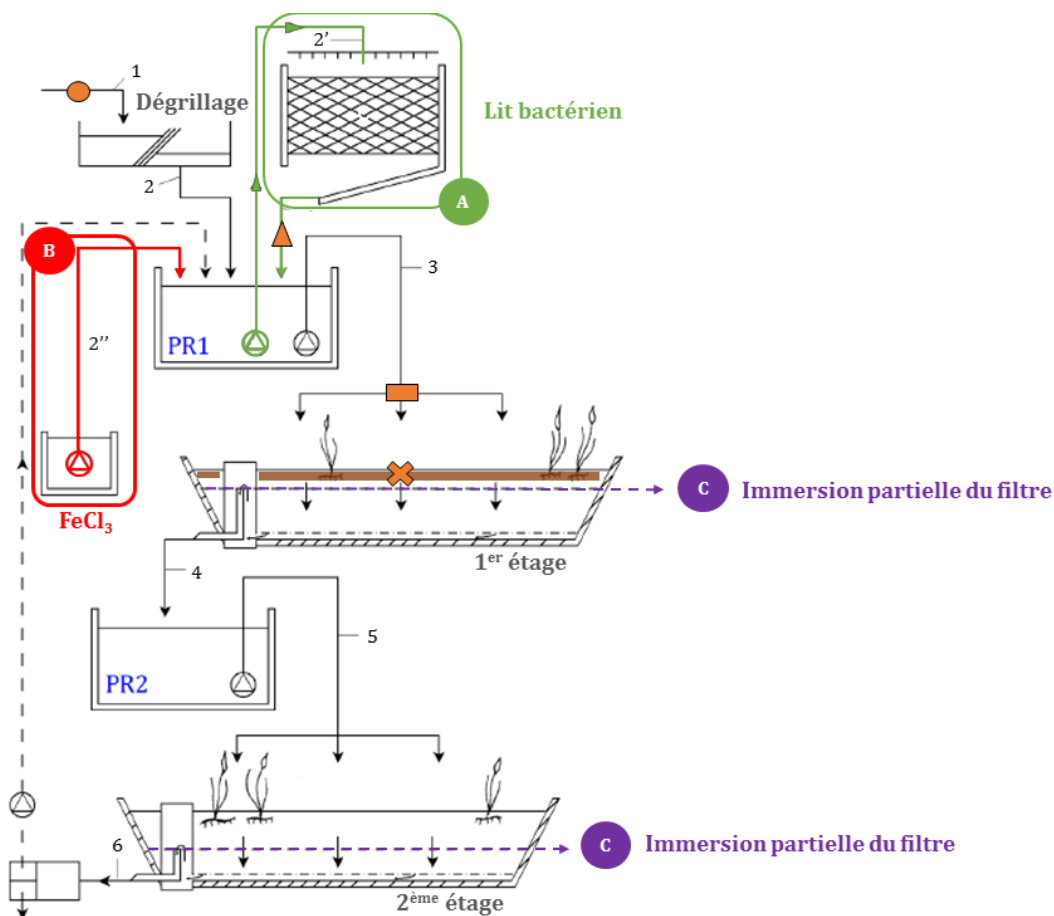
- ✻ La filière dite classique en France, qu'on nommera ici système français classique (« classical French VFCW »),
- ✻ La filière AZOE®, conçue et brevetée par la société SCIRPE (brevets : FR2900921A1 ; EP1857419A1 ; WO201215026A2).

Ces filières ont en commun une étape préliminaire de dégrillage des eaux brutes et deux étages de filtres verticaux. La filière AZOE® se distingue par l'intégration d'étapes de traitement complémentaires à celles constituant la filière classique, dans le but non seulement d'éliminer la charge carbonée, mais également d'améliorer l'abattement de l'azote et du phosphore. Elle se décline en quatre variantes qui ont en commun, outre les étapes de traitement de la filière classique, un traitement additionnel sur lit bactérien aérobie en amont des filtres et qui se différencient comme indiqué dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Etapes de traitement constitutives de la filière dite classique et des 4 variantes de la filière Azoé® (adapté de Kim, 2014)

Type de procédé	Traitements	Dispositifs
Français classique	Traitement du carbone / Nitrification	2 étages de filtres verticaux non immergés
Azoé®	Traitement du carbone / Nitrification	Lit bactérien + 2 étages de filtres verticaux non immergés
Azoé-N®	Traitement du C / Nitrification - Dénitrification	Lit bactérien + 2 étages de filtres verticaux partiellement immergés
Azoé-P®	Traitement du C / Nitrification / Déphosphatation physicochimique	Lit bactérien + 2 étages de filtres verticaux non immergés + Injection FeCl₃
Azoé-NP®	Traitement du C / Nitrification – Dénitrification / Déphosphatation physicochimique	Lit bactérien + 2 étages filtres verticaux partiellement immergés + Injection FeCl₃

Le fonctionnement de la filière AZOE-NP® a été largement décrit dans Kim, 2014. La [Figure II.2 en présente un schéma de principe. Les eaux brutes non décantées (1) sont dégrillées, puis collectées (2) dans le premier poste de relèvement (PR1) d'où elles sont pompées pour alimenter le lit bactérien (A) par sa surface supérieure à l'aide d'un sprinkler (2'). L'effluent du lit bactérien est redirigé dans le PR1 jusqu'à atteindre un volume de bûchée prédéterminé. Une pompe doseuse injecte alors (2'') un volume donné de solution aqueuse de FeCl_3 (B). Le volume de bûchée est ensuite mélangé par pompage en boucle fermée avant d'alimenter (3) le 1^{er} étage de filtre par aspersion en surface. Une fois l'effluent filtré par le 1^{er} étage, il est collecté (4) dans le regard de collecte comprenant une évacuation disposée à une hauteur contrôlable comprise entre le fond et la surface supérieure du filtre. Ce regard est connecté au 2^{ème} poste de renouvellement (PR2) qui alimente (5) le 2^{ème} étage de filtration. Le fonctionnement des autres procédés énoncés est similaire, mais avec l'absence totale de traitements additionnels (système classique) ou partielle (sans FeCl_3 pour le procédé AZOE-N® ou immersion partielle du filtre absente pour le procédé AOZE-P®). Les caractéristiques spécifiques de la filière AZOE® (lit bactérien, ajout de chlorure ferrique, niveau d'immersion ajustable des filtres) sont détaillées dans le paragraphe suivant.



[Figure II.2] Schéma simplifié d'une filière AZOE-NP® avec le dégrilleur, les deux postes de renouvellement (PR1 et PR2) et les deux étages de filtration. En position A, B et C se trouvent les traitements additionnels. Les numéros indiquent le sens de progression de l'effluent au sein du système (adapté de Kim, 2014)

II.1.2.2. Caractéristiques des traitements additionnels

II.1.2.2.1. Présence d'un lit bactérien (LB) aérobie

Le lit bactérien aérobie est un procédé d'épuration biologique à cultures fixées. Il permet une bonne aération des effluents, assurant une oxydation microbienne du carbone et de l'azote (nitrification) et tolère bien les variations de charges hydrauliques et/ou organiques. La contribution de ce traitement additionnel dans les performances globales de la filière a été étudiée dans des travaux précédents de l'équipe (Kim et al., 2013b; Kim et al., 2015a; Kim et al., 2014).

La percolation gravitaire des eaux usées dans le lit bactérien entraîne le développement de microorganismes à la surface du matériau support garnissant l'intérieur du bioréacteur. Le matériau support est un garnissage plastique de type ordonné (plaques ondulées), sur lequel se développe un biofilm d'une épaisseur de 0,2 à 0,3 mm ([Figure II.3]). Au-delà de cette limite, les forces de cisaillement créées par l'écoulement des eaux arrachent des fragments de biofilm, qui sont alors entraînés dans le poste de relèvement et contribuent à la formation du dépôt organique à la surface du 1^{er} étage de filtre.



[Figure II.3] Lit bactérien de la station Vercia et zoom sur le garnissage du lit bactérien

II.1.2.2.2. Injection de chlorure ferrique

Le chlorure ferrique est apporté en général sous forme d'une solution aqueuse à 40% par une pompe doseuse ([Figure II.4]) dont la quantité injectée est maîtrisée en amont pour atteindre les limites fixées pour la quantité de phosphore à précipiter. Par exemple, pour la station de Vercia, avec des concentrations entrantes en phosphore de l'ordre de 12 mg.L^{-1} et un objectif de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en sortie, le volume journalier injecté est de 110 m^3 par jour. Pour la station de Cormatin, le volume injecté est de l'ordre de $87 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ pour passer de l'ordre de 11 mg.L^{-1} en entrée à $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de phosphore en sortie. Le ratio molaire $\text{Fe}/\text{P}_{\text{Tot}}$ utilisé est de 1,84 (ratio mis au point précisément pour la station de Cormatin (Ranou, 2015)). Le chlorure ferrique permet ainsi la précipitation du phosphore en amont des filtres et contribue, par ses propriétés coagulantes, à former des floccs organiques et minéraux stables qui seront ensuite retenus à la surface du 1^{er} étage de filtre.



[Figure II.4] Exemple de cuve à chlorure ferrique sur une station de FPR

II.1.2.2.3. Niveau d'immersion ajustable des filtres verticaux

Un système de syphon à l'exutoire de chaque étage de filtre planté permet d'ajuster le niveau d'eau dans chacun d'eux et ainsi de créer une zone inférieure immergée anoxique et une zone supérieure non immergée oxique. Ce dispositif a pour but de favoriser la succession des processus de nitrification/dénitrification dans la section du filtre. L'oxydation bactérienne de l'azote ammoniacal en nitrites puis en nitrates (nitrification) est en effet favorisée dans la partie supérieure non immergée grâce à son niveau d'oxygénation suffisant. La zone inférieure immergée favorise en revanche par son caractère anoxique la réduction des nitrates précédemment formés qui sont utilisés comme accepteurs d'électrons par les bactéries dénitrifiantes qui les réduisent en azote gazeux N_2 (dénitrification), sous réserve que le milieu leur apporte des substrats organiques disponibles en concentration suffisante. L'influence du niveau d'immersion sur les performances de nitrification/dénitrification a été étudiée dans des travaux précédents de l'équipe (Kim et al., 2015a; Kim et al., 2014).

II.1.3. Procédures d'échantillonnage et nature des échantillons prélevés

Plusieurs types d'échantillons ont été prélevés sur le terrain :

- 🌱 Des matières en suspension (MES), obtenues par filtration des effluents liquides prélevés à différentes étapes de la chaîne de traitement ;

- Des échantillons de dépôt de boue obtenus par prélèvements à la surface du 1^{er} étage de filtre planté.

Pour échantillonner les MES, de grands volumes d'effluent liquides ont été collectés et concentrés par tamisages successifs. Les effluents ont été prélevés à plusieurs points du système :

- pour toutes les stations, en entrée avant le dégrillage ;
- pour les stations de la filière AZOE, après le passage dans le lit bactérien et/ou après l'ajout de FeCl_3 .

Les dépôts ont été prélevés par pelletage sur toute leur épaisseur à plusieurs endroits de la surface du 1^{er} étage de filtre. Les échantillons ainsi collectés ont été débarrassés manuellement des rhizomes et des graviers présents, puis mélangés par pelletage sur le terrain (voir illustrations de la [Figure II.5]).



[Figure II.5] Prélèvements (a) des matières en suspension (tamisage) et (b) des boues à la surface du 1^{er} étage (en haut) ; (c) échantillon de boues obtenu après pelletage avant l'élimination des rhizomes et graviers

La [Figure II.2 indique les points de prélèvement des dépôts de surface (✕) et des matières en suspension (MES) contenues dans l'effluent en entrée (●), en sortie de LB (▲) et après injection de FeCl_3 (entrée du 1^{er} étage) (■).

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des échantillons solides prélevés pour chaque station est donné à l'Annexe I.

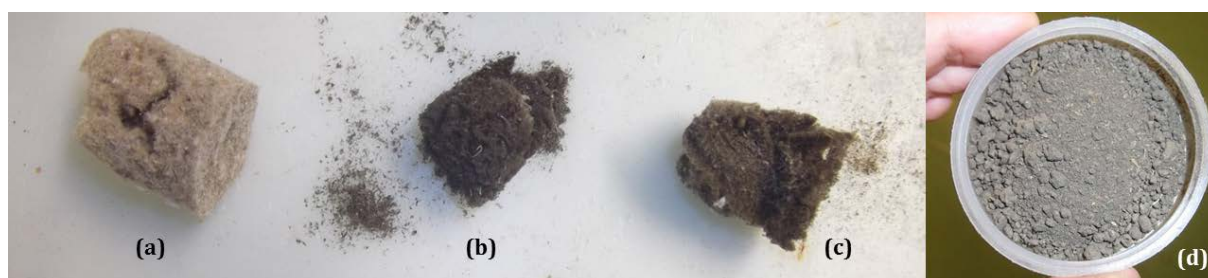
Chacune des stations d'étude a fait l'objet d'au moins une campagne de prélèvement d'échantillons à des fins d'analyses comparatives. Ces campagnes de prélèvement ont été effectuées entre janvier et février 2015 pour la plupart des stations, sauf celles référencées RAM et PRE qui ont été échantillonnées en février 2017 et COR échantillonnée en novembre 2015, compte tenu de leur date de mise en service plus tardive.

II.2. Etudes au laboratoire

II.2.1. Traitement des échantillons au laboratoire

Pour chaque campagne de prélèvement, les échantillons ont été amenés au laboratoire dans les heures suivant les prélèvements pour traitement en vue des analyses, Une part de chaque échantillon de boues a été conservée directement dans une chambre froide entre 5 et 10°C. Le reste a été séché à 35°C jusqu'à poids constant, et tamisé (<1 mm) afin d'enlever le reste de rhizomes et de graviers présents ([Figure II.6]).

Les effluents concentrés ont été centrifugés (à 10 000 g et température ambiante), et les surnageants ont été filtrés à 0,45 µm. Les MES récupérées ont ensuite été réunies aux culots, mélangées, lyophilisées et broyées dans un micro-broyeur à billes. L'ensemble des échantillons traités a ensuite été conservé à 4°C jusqu'à leur analyse ou utilisation dans les essais de laboratoire ([Figure II.6]).



[Figure II.6] Photo des échantillons après lyophilisation ou séchage à 35°C. Les échantillons présentés sont : des MES (a) d'entrée de station, (b) après passage dans le lit bactérien, (c) en entrée du filtre du 1er étage, et (d) de la boue après séchage et broyage

II.2.2. Sélection des micropolluants suivis pour le diagnostic préliminaire

II.2.2.1. ETM

Les éléments traces retenus sont ceux pris en compte dans la réglementation relative à l'épandage des boues et dans les seuils de concentration imposés à l'épandage agricole, Il s'agit des éléments suivants: cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), nickel (Ni), plomb (Pb) et zinc (Zn). Le mercure (Hg) n'a cependant pas été analysé, notamment pour les difficultés de quantification liées à sa volatilité et sa réactivité biologique.

II.2.2.2. Micropolluants organiques

Les micropolluants organiques ont été choisis en croisant :

- ✚ leur occurrence rapportée par la littérature scientifique dans les eaux usées domestiques ou autres types d'effluents ou dans les boues,
- ✚ les informations disponibles sur leur consommation domestique,
- ✚ les propriétés de molécules, notamment leur K_{ow} , leur bioaccumulation et leur éventuelle toxicité déjà mise en évidence
- ✚ les capacités analytiques des laboratoires mobilisés, notamment le laboratoire ISA (Institut des Sciences Analytiques).

En ce qui concerne les détergents, les molécules sélectionnées sont les mêmes qui ont été suivies dans le projet SIPIBEL sur les effluents hospitaliers: BDDAC, BDTAC, Lauryl pyridinium, Stepanquat GA 90, Benzotriazole, Comperlan 100, Cetyl betain, Incromine SD, LAS (C10 ; C11 ; C12 ; C13), SDS, Sodium 2-ethylhexyl sulfate, Triton x100 et Texapon N 701 S.

Pour les résidus médicamenteux, les molécules sélectionnées appartiennent à plusieurs classes thérapeutiques (antibiotiques, antiépileptique, anti-inflammatoires, antifongique et bêtabloquants). Il s'agit des molécules suivantes : ciprofloxacine, sulfaméthoxazole, carbamazépine, éconazole, acide salicylique, diclofénac, kétoprofène, paracétamol, aténolol et propranolol.

De plus, comme il n'existe actuellement pas de réglementation concernant la présence de résidus de médicaments dans les boues, il s'avère d'autant plus intéressant de les étudier afin de déterminer leur devenir et apporter des outils décisionnels quant à leur surveillance et leur élimination.

Un récapitulatif des composés organiques (détergents et résidus médicamenteux), avec leur utilisation, leur structure et propriétés chimiques, est présenté dans l'Annexe II.

II.2.3. Protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses

Le Tableau II.3 propose de manière synthétique un récapitulatif des analyses et caractérisations réalisées, ainsi que les protocoles correspondants. Selon la nature des informations recherchées, les analyses et caractérisations effectuées ont été divisées en plusieurs catégories :

- ✎ Composition physicochimique, avec la teneur en eau, la teneur en matière organique et la teneur en éléments majeurs, éléments traces métalliques et en polluants organiques (composés pharmaceutiques et détergents)
- ✎ Caractéristiques physiques, avec la distribution granulométrique des particules et la sorption de l'eau,
- ✎ Nature et caractérisation chimique des constituants organiques (teneur en substances humiques et fulviques, analyses thermogravimétriques couplées à l'analyse calorimétrique différentielle, analyses par spectroscopie infra-rouge, distributions isotopiques) du solide ou des extraits aqueux (fluorescence)
- ✎ Réactivité et extractibilité de la matière organique : biodégradabilité
- ✎ Distribution et comportement des espèces minérales.

Chaque analyse énoncée dans le tableau suivant n'a pas toujours été effectuée sur l'ensemble des échantillons, selon les besoins de l'étude. Ainsi, avant chaque partie du paragraphe résultats et discussion, le nombre de stations concernées sera indiqué. Enfin, les protocoles expérimentaux relatifs à ces analyses sont présentés de manière détaillée dans les différentes parties du paragraphe résultats et discussion.

Tableau II.3 : Caractérisation des échantillons solides

Types de caractérisation		Techniques analytiques employées		
		Principe de mesure	Appareillage utilisé	Références
COMPOSITION PHYSICOCHIMIQUE	Teneur en eau	Séchage à 105°C Mesure par pesée	Four Mermet + balance de précision	NF ISO 11465
	Taux de matière organique	Calcination à 550°C Mesure par pesée	Four Thermolyne + balance de précision	XP P94-047 Décembre 1998
	Composition en éléments majeurs	Fusion au LiBO ₂ puis solution acide (HNO ₃) Mesure par spectrométrie par torche à plasma d'émission optique (ICP-AES ou ICP-OES) ⁽¹⁾	IRIS Advantage ERS à torche radiale, Thermo Scientific	
	Composition en éléments traces métalliques	Fusion au LiBO ₂ à 980°C Mesure par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ⁽²⁾	Sciex Perkin Elmer ELAN 5000a	
	Composition en carbone total et organique, soufre	Calcination à 1400°C Mesure par infrarouge	Analyseur LECO SC144 DRPC	
	Composition en azote total	Combustion totale à 1050°C Mesure par détecteur à conductibilité thermique	Microanalyseur développé à l'UMR 5280 de l'ISA (Institut des Sciences analytiques)	
	Composition en composés pharmaceutiques	Extraction Mesure par analyse en chromatographie liquide couplée à une spectrométrie de masse en tandem	Agilent 1290 UPLC couplé à une masse quadripolaire triple	Gago-Ferrero et al. 2015 ; Peysson &Vulliet 2013
	Composition en détergents			Bergé et al. 2016
PROPRIETES PHYSIQUES	Taille des particules	Granulométrie laser	1190 CILAS (plage de mesure entre 0,03 et 2500 µm + Ultrasons)	
	Sorption de l'eau sur les matériaux solides	Sorption dynamique de vapeur (DVS)	DVS-Advantage Elevated Temperature	

COMPOSITION DE LA MATIERE ORGANIQUE	Niveau d'humification	Extraction des substances humiques : AH+AF par NaOH (0,1 N) et AF par H ₂ SO ₄	Analyseur de COT : Shimadzu TOC-L	Adapté de Serra-Wittling et al., 1996
	Détermination d'éléments de structure/Groupements fonctionnels	Analyse thermogravimétrique (TGA) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ⁽³⁾	Mettler Toledo TGA	
		Dilution pour avoir une concentration en COT $\approx$ 5mg.L ⁻¹ Mesure par spectrométrie de fluorescence	Hitachi F-7000	Ni et al., 2016
		Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	Thermo Nicolet 6700	
	Détermination isotopique de la MO	Analyse isotopique	Thermo Flash EA-1112 (pour C et N) et Thermo Finnigan TC/EA High Temperature Conversion (pour H) + Spectromètre Delta V Plus Isotope-RatioMass + Conflo IV interface (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany)	
REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE	Stabilité biologique	Tests de respirométrie	Analyseur de COT : Shimadzu TOC-L	Procédure laboratoire DEEP
	Niveau d'extractibilité	Extraction séquentielle (CaCl ₂ , 10mM ; 10mM NaCl+10mM NaOH ; NaOH, 1M ; H ₂ SO ₄ , 60%)	TOC-Vcph, Shimadzu, Kyoto, Japan	Adapté de Jimenez, 2014
COMPORTEMENT DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES	Distribution	Extraction séquentielle (MgCl, 1M ; NaOAc, 1M + HOAc ; NH ₂ OH.HCl, 0.04M + HOAc ; HNO ₃ , 0.02 M + H ₂ O ₂ , 30% + NH ₄ OAc, 3.2 M) ICP-AES	ICP-AES (Jobin Yvon Ultima 2)	Adapté de Tessier et al., 1979
	Réactivité	Capacité de neutralisation acide et basique (eau déminéralisée ; HCl ; KOH à différentes concentrations)		CENTS/TS 14429

⁽¹⁾ICP-AES = Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy ou ICP-OES = ICP Optical Emission Spectrometry; ⁽²⁾ICP-MS = ICP Mass Spectrometry; ⁽³⁾DSC = Differential Scanning Calorimetry; Limites de détection (LD) et incertitudes sur les mesures se trouvent en Annexe III..

[CHAPITRE III] RESULTATS & DISCUSSION

III.1. Préambule: performances des 14 stations sélectionnées pour l'étude

Ce chapitre introductif vise à évaluer les performances en fonctionnement des quatorze stations choisies pour notre étude. Ces stations ont été choisies selon leur type de procédé (système classique français, filière Azoé® et ses dérivées). Elles se différencient essentiellement par le type de procédé (présence ou non de traitements additionnels), par leur année d'implantation ou encore par leur taille.

Pour chacune des stations étudiées, des campagnes de bilan 24 heures entrée/sortie (prélèvements proportionnels au temps) ont été effectuées par la société SCIRPE, par les syndicats des eaux ou dans le cadre de travaux d'équipes de recherche. Le nombre de campagnes est variable d'une station à l'autre.

Ce préambule présente une synthèse des résultats obtenus, dans le but d'obtenir des informations sur la nature des effluents d'entrée et sur les performances des stations sélectionnées pour la thèse. Cette synthèse a fait l'objet d'une communication intitulée « Nutrients removals in vertical flow constructed wetlands combined or not with biological and/or chemical treatment processes » dans le cadre de la conférence IWA S2SMALL en octobre 2017 à Nantes (International IWA Conference on Sustainable Solutions For Small Water and Wastewater Treatment Systems).

[ARTICLE I]

Nutrients removals in vertical flow constructed wetlands combined or not with biological and/or chemical treatment processes

Kania, M., Kim, B., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R

*Acte de la conférence IWA S2SMALL qui s'est déroulé en octobre 2017 à Nantes
(International IWA Conference on Sustainable Solutions For Small Water and Wastewater
Treatment Systems)*

III.1.A1. Nutrients removals in vertical flow constructed wetlands combined or not with biological and/or chemical treatment processes

Kania, M.^{1,2}, Kim, B.¹, Gautier, M.¹, Michel, P.², Gourdon, R.¹

¹Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 20 Av. Albert Einstein, 69621 Villeurbanne cedex, France

²SCIRPE Company, 5 Allée Alban Vistel, 69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France

Abstract

Monitoring data from French vertical flow constructed wetlands (VFCW) sewage treatment plants combined or not with biological trickling filter and/or ferric chloride addition were gathered and analyzed statistically. Results of inlet/outlet 24h composite samples monitoring campaigns were collected from 14 full-scale treatment plants in operation for up to 12 years. The compilation of data was conducted to compare the treatment efficiencies with respect to various characteristics such as the filters' surface area, the organic and hydraulic loads, the implementation of additional treatments, and the variations in the inflow wastewater composition. Results showed a relatively small variability of the composition of the influent wastewater in the different plants. The quality of the treated effluents released into the environment were even found more homogeneous in terms of suspended solids and COD concentrations, regardless of the characteristics of the treatment plants. This observation underlined the robustness of the treatment operations conducted in the different configurations of the plants, and their proper designs. Regarding more specifically the performance of the treatment plants to remove nitrogen and phosphorus, the influence of additional treatments was highlighted.

Keywords

Constructed wetlands; Ferric chloride; Nitrogen; Phosphorus; Statistical analyses; Tricking filter

III.1.A1.1. Introduction

The use of vertical-flow constructed wetlands (VFCW) for the treatment of domestic wastewater from small communities has been growing fast in France since the 1990s until recent years where the growth started to level off. This system has proven its good performances in organic matter removal and nitrification (Kim et al., 2014; Morvannou et al., 2015). Recent research and development efforts have been essentially devoted to (i) design optimization (additional treatments, compact systems, etc.), (ii) total nutrient removals (nitrogen and phosphorus) and (iii) water reuse and sustainable resource recovery (Carvalho et al., 2017; Kim et al., 2015a; Millot et al., 2016; Molle, 2014; Morvannou et al., 2017; Wu et al., 2014).

The so-called “classical French system” is composed of two successive stages of filters where the first stage is fed by unsettled wastewater. Other compact VFCW systems, combining trickling filter and ferric chloride injection, have been developed and patented by SCIRPE company under the general registered trademark AZOE®. Kim et al. (2014) have reported good efficiencies of nutrient removal in the oldest full-scale AZOE® treatment plant in operation. Nevertheless, the specific roles of the trickling filter stage and ferric chloride injection with regards to the site-dependent characteristics of the inflow are not yet fully known. In addition, the effects of the nature and composition of the inflow wastewater on the formation and evolution of the surface deposit layer, and the effects induced on the treatment performance, are also almost ignored.

The objective of the present study was to compare the performance of the plants with respect to their design and operational characteristics, by analyzing statistically a series of inlet-outlet data collected from a total of 135 monitoring campaigns conducted on a large number of French VFCW sewage treatment plants.

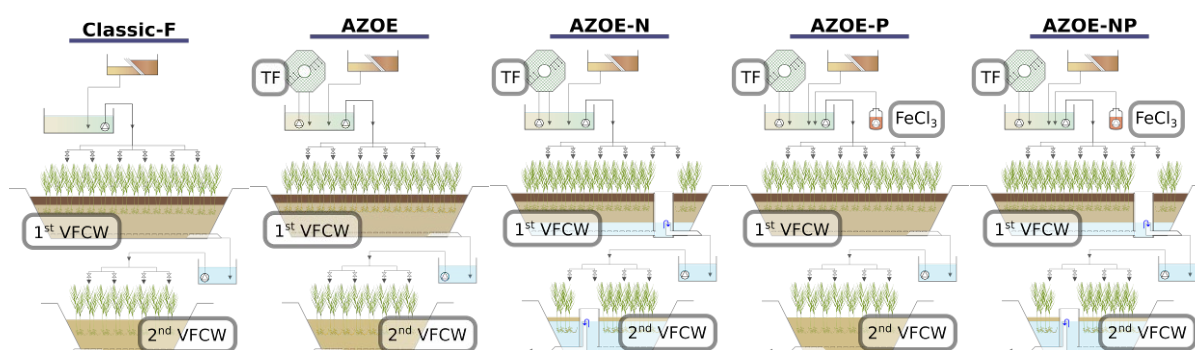
III.1.A1.2. Materials and Methods

14 full-scale VFCW sewage treatment plants were selected. They were referenced BAG1, BAG2, BAG3, SABAG, VIL, PRE, RAM, BAY, MIN, NEU, VER, ORB, COR and MAT. These plants differed by their number of years of operation, ranging from one to twelve years, their treatment capacities ranging from 133 to 1100 people equivalent (PE), and the configuration of the process stages implemented.

The selected plants were representative of five different categories of process chains (Figure III.A1.1). The first category, corresponding to the basic design of “classical French VFCWs” (Classic-F in Fig. 1), was composed of treatment stages that were common to all five categories, namely two successive stages of VFCWs composed of two or three filter cells alternatively fed by batches. Seven treatment plants were chosen for this first category (BAG1, BAG2, SABAG, VIL, BAG3, PRE and RAM). The four other categories, corresponding to a process called AZOE®, comprised an additional stage of aerobic

biological trickling filter, and differed from each other by the following specificities (Figure III.A1.1):

- ✻ AZOE® was characterized by unsaturated filters designed to optimize OM mineralization and nitrification (BAY and MIN);
- ✻ AZOE®-N was characterized by partly saturated filters designed to optimize nitrogen removal via nitrification / denitrification (NEU);
- ✻ AZOE®-P, was characterized by FeCl_3 addition for phosphorus precipitation after treatment on trickling filter (MAT);
- ✻ AZOE®-NP combined partly saturated VFCWs and FeCl_3 addition to optimize both nitrogen and phosphorus removals (VER, ORB and COR).



[Figure III.A1.1] Simplified diagrams of the five different process categories represented in the selected plants. [TF] and $[\text{FeCl}_3]$ show the “trickling filter” and “ferric chloride injection” stages, respectively

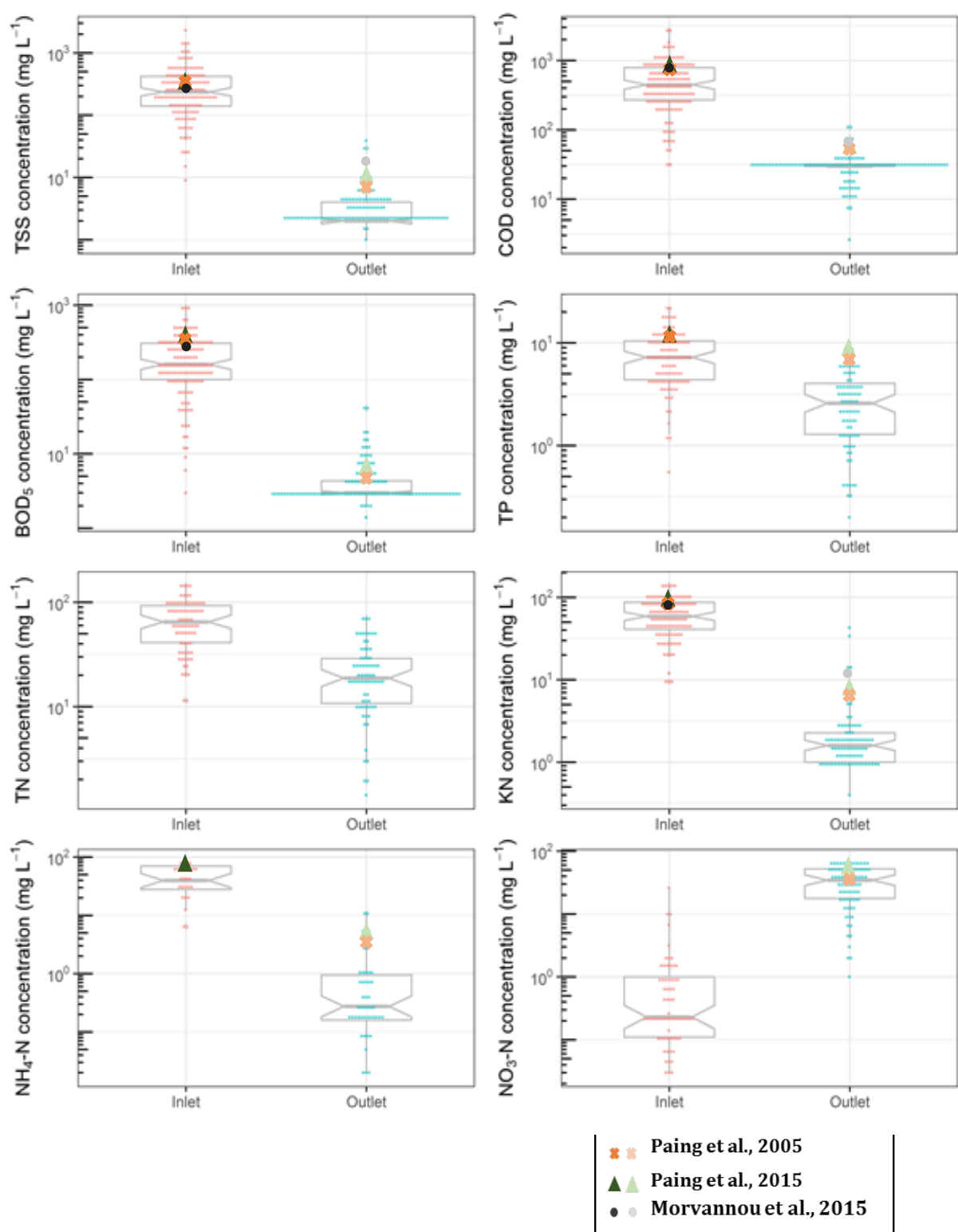
The characteristics of the different plants were defined by the following parameters: number of years of operation at the date of implementation of the monitoring campaigns, inflow wastewater composition, nominal capacity (PE), total surface area of filters (m^2), nominal surface area ratio ($\text{m}^2.\text{PE}^{-1}$), hydraulic and organic loads on the operating bed ($\text{cm}.\text{d}^{-1}$ and $\text{gBOD}_5.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$). The majority of the wastewater treated by these stations is from domestic origin. However, it should be noted also the presence of particular structures on some catchments. Indeed, BAY plant treats wastewater from a retirement home. BAG1 plant also treats wastewater from a college. And finally, VER and ORB plants treat winery influents from distilleries in harvest period.

The performance of the treatment plants was evaluated by conducting monitoring campaigns where the following parameters were analysed using standard methods (AFNOR, 2005) on inlet and outlet 24h composite samples: total suspended solids (TSS), five-day biochemical oxygen demand (BOD_5), chemical oxygen demand (COD), Kjeldahl nitrogen (KN), ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$), total nitrogen (TN), total phosphorus (TP). Monitoring data were gathered from studies previously published (Kim et al., 2014; Morvannou et al., 2015; Paing et al., 2015; Paing & Voisin, 2005) and from analyses performed by the SCIRPE company and water authorities. For statistical data analyses and visualisation, Pearson correlation coefficients and Principal Component Analysis (PCA) were performed using the R software package v 3.3.2.

III.1.A1.3. Results and Discussion

III.1.A1.3.1. Performance evaluation

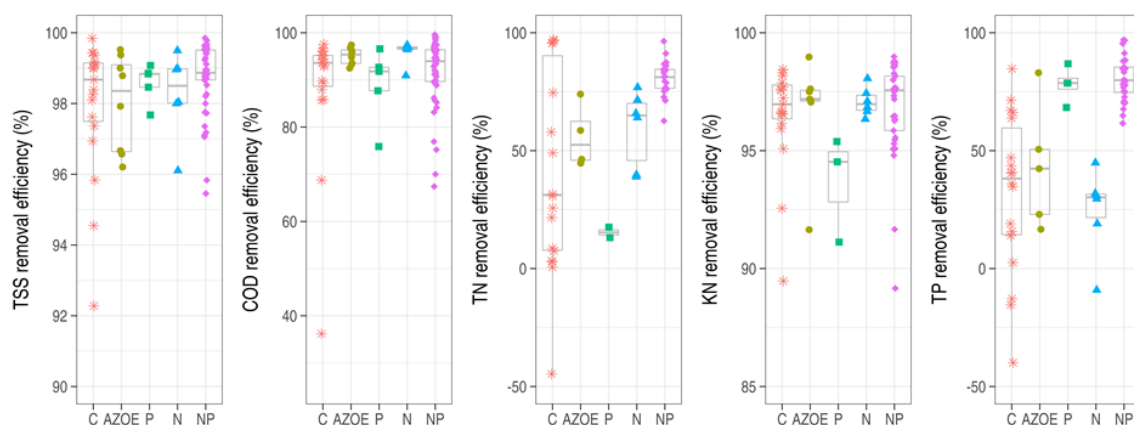
The distributions of the different analytical parameters monitored at inlet/outlet of studied treatment plants are shown in Figure III.A1.2. They are presented by box plot which indicate the median, quartile, minimum and maximum values of measured parameters at inlet and outlet. The Figure III.A1.2 showed a relatively low variability of the influent composition for the 14 VFCW plants, despite the inflow wastewaters were characterized by various origins. Furthermore, despite the respective specificities of the 14 VFCW plants monitored (in terms process types, filter surface areas, the age of the plant and possible other local particularities) and some possible variations of inlet concentrations on each respective site, the performance of the selected plants were good and stable. Outlet TSS, COD and BOD₅ concentrations were found to be very homogenous. The average efficiencies for the removal of TSS, BOD₅ and COD, in the 14 treatment plants monitored were found to be 98.1%, 96.5% and 91.2%, respectively, i.e. in a same order of magnitude as in to other classical French VFCWs followed elsewhere in France (Morvannou et al., 2015; Paing et al., 2015 ; Paing & Voisin, 2005).



[Figure III.A1.2] Compilation of inlet/outlet parameters of treatment performance gathered from a series of monitoring campaigns conducted on 14 full-scale French VFCW sewage treatment plants integrating or not additional treatments. Data were obtained from this study or collected from previous work by Paing et al., 2004 and 2015; Morvannou et al., 2015.

On the contrary, small disparities were observed in the concentrations of TP, TN, KN, NO₃⁻ and NH₄⁺ at outlet of the treatment plants as compared to TSS, COD and BOD₅

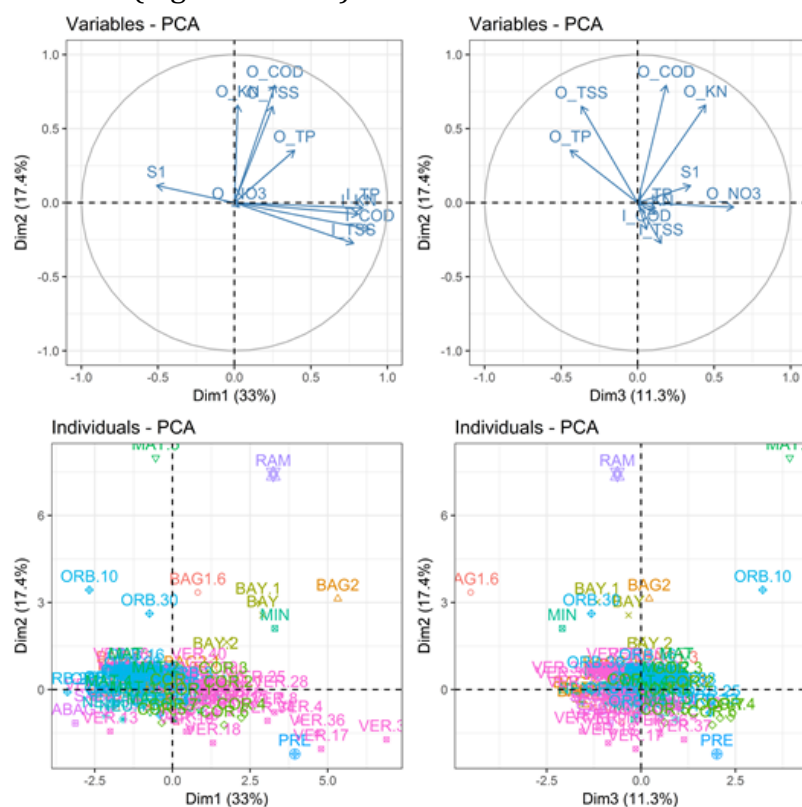
outlet data. This observation may be in part attributed to the differences in the treatment chains. To investigate the effects of the additional treatment stages, TSS, COD, TN, KN and TP removal rates were compared in Figure III.A1.3 for the four types of treatment process chains, namely: classical French VFCW, AZOE®, AZOE-P®, AZOE-N® and AZOE-NP®. As discussed above, TSS and COD removal rates were found to be relatively similar regardless of the treatment process type. The performance in TSS removal was related to physical filtering by the gravel bed, enhanced by the filtering action of the sludge deposit layer accumulated at the surface (Kim et al., 2013b; Kim et al., 2014). COD removal was also due to the retention of particulate organic compounds and the microbial oxidation of organic load (Kim et al., 2014; Paing & Voisin, 2005). Most classical French VFCW had a TN removal efficiency between 10 and 90% for quartile values and AZOE-P® plants between 15 and 20%, whereas the TN removal efficiency of AZOE®, AZOE-N® and AZOE-NP® VFCWs was between 45-65%, 45-70% and 75-85% respectively for quartile values. Furthermore, similar levels of KN removal between 96 and 99% were observed in all plants regardless of their type, expected for AZOE-P® with a slightly lower removal rate between 93 and 95%. However additional data for AZOE-P® process should be appreciated. Thus, in a general way, TN removal is more efficient in AZOE-N® and AZOE-NP® plants as compared to the other process types. These results highlighted the positive effect of partially saturated filter stages for denitrification. The improved performance of AZOE® as compared to classical French system for TN removal may be attributed to the contribution of the aerobic trickling filter stage to nitrification. Finally, the efficiency of FeCl₃ injection to precipitate dissolved phosphorus and capture it by filtration at the surface of the 1st stage filter was confirmed as already reported by Kim et al. (2013b and 2014). Indeed, the AZOE-P® and AZOE-NP® plants showed TP removal efficiency between 75 and 85%, compared to classical French systems or other AZOE® plants with lower removal efficiency (quartile values between 15 and 60%, and 20 and 45% respectively).



[Figure III.A1.3] TSS, COD, TN, KN and TP removal efficiencies in the four categories of process chains (Classical (C), AZOE® (AZOE), AZOE-P® (P), AZOE-N®(N), and AZOE-NP® (NP)).

III.1.A1.3.2. Principal Component Analysis of the dataset

Principal Component Analyses (PCA) were performed in order to better compare the performance of the selected VFCW sewage treatment plants. A preliminary study (results not shown) allowed to select 10 relevant variables, namely: S1 (total surface area of the filters in the VFCW plants); inlet concentrations for TSS, COD, KN and TP; outlet concentrations for TSS, COD, KN, Nitrate-N and TP. Results showed that the first three principal components were statistically significant with Eigen values > 1 and accounted for 61.7% of the inertia (Figure III.A1.4).



[Figure III.A1.4] PCA plots in the subspace defined by the first three principal components illustrating different parameters at inlet/outlet of 14 studied treatment plants: Top left: Plot of variables in dimensions 2 vs 1; Top right: plot of variables in dimension 2 vs 3; Bottom left: Plot of individual VFCW plants on dimensions 2 vs 1; Bottom right: Plot of individual VFCW plants in dimensions 2 vs 3.

Figure III.A1.4 firstly showed that the inlet variables were all very well correlated to each other (top left). Outlet variables were more scattered as compared to inlet concentrations. Positive correlations were observed between outlet concentrations of COD and KN on the one hand, TSS and TP on the other, although outlet-TP was not well represented in the analysis. Outlet nitrate-N was not either well represented in Figure III.A1.4.

The graphs at the bottom of Figure III.A1.4 showed the PCA representations of the different datasets corresponding to each monitoring campaign on each of the 14 VFCW plants monitored. It can be seen that most datasets ("individuals") were grouped within

a relatively central major group. However, several individuals were more or less scattered at a certain distance from the major group. The dispersion mostly occurred horizontally to the right in bottom left individuals plot, i.e. following dimension 1 of PCA, or vertically to the top in both individuals plot, i.e. following dimension 2 of PCA. Dimension 1 of PCA was mostly influenced to the right by the inlet variables in the variables plots (top left of Figure III.A1.4), whereas dimension 2 to the top was influenced by the outlet variables in both variables plots top of Figure III.A1.4. It was concluded that the individuals scattered above the major group in either bottom plot of Figure III.A1.4 were discriminated with respect to their outlet variables (dimension 2 of PCA). Those scattered on the right of the major group in the bottom left plot were discriminated rather by their inlet variables. VER treatment plant, where the highest number of monitoring campaigns were performed, was represented with a certain dispersion along the horizontal axis, revealing the variations in the composition of the inflow wastewater on the plant. The extent of this intra-plant variability was observed to be in the same order of magnitude as the inter-plant variability of the inflow wastewater composition in the different plants studied. The vertical dispersion was quite small as compared to the horizontal dispersion, revealing the strong robustness of the treatments with respect to the variables associated with the vertical axis.

III.A1.4. Conclusions

The data collected from a total of 135 campaigns of 24-h monitoring of 14 full-scale French VFCW plants were compiled and treated statistically in order to compare the treatment efficiencies of the plants with respect to their respective characteristics. Results showed that the composition of the influent wastewaters was in the same order of magnitude for all the studied treatment plants. A certain variability was observed, but which was quite similar of the temporal variability observed for each individual treatment plant. Also, the quality of effluents released into the environment from the treatment plants was quite good, with average efficiencies for the removal of TSS, BOD₅ and COD, in the 14 treatment plants at 98.1%, 96.5% and 91.2%, respectively. This observation underlined the proper design of the plants and the robustness of the treatment operations conducted in the different configurations of the plants. Regarding the outlet analyses, the type of process seems to have a limited influence on the removal of TSS and COD. The influence of specific AZOE® treatments in the improvement of the performances of the systems were clearly highlighted. The combination of a biological trickling filter with partially saturated filter stages allowed to reach a TN median removal rate of 80%. FeCl₃ injection step after biological trickling filter allowed to double the median value of total phosphorus removal as compared to systems without FeCl₃ injection.

A RETENIR

Ces premiers résultats relatifs au suivi des quatorze stations montrent une variabilité relativement faible de la composition des eaux usées en entrée. La variabilité spatiale (entre les différentes stations) est généralement du même ordre de grandeur, voire même inférieure, à la variabilité temporelle observée sur les différentes analyses effectuées au sein d'une même station. Ainsi malgré les différences d'habitat (taille de la commune, âge de la population) et la disparité dans les spécificités de chaque effluent (présence d'écoles, traitement d'effluents viticoles, etc.), ces premiers résultats tendent à montrer que la nature des effluents reçus par les quatorze stations étudiées peut être considérée relativement similaire. Ainsi, la comparaison des dépôts de ces différentes stations pourra être envisagée dans la suite des chapitres de manière relativement indépendante de la nature des effluents d'entrée.

L'efficacité moyenne des traitements mis en œuvre a été mise en évidence dans cette étude. Un focus sur les différentes données relatives aux variables étudiées selon le type de procédé a permis de montrer que les performances concernant l'abattement des matières en suspension et la demande chimique en oxygène sont sensiblement identiques quel que soit le type de procédé mis en œuvre. Le bénéfice significatif des traitements additionnels pour l'élimination de l'azote total et du phosphore ont également été mis en évidence. Même en l'absence de fond immergé, la présence d'un lit bactérien semble dans l'ensemble permettre d'assurer des performances convenables en termes de traitement de l'azote, même si des données complémentaires de suivi seraient nécessaires. L'immersion des filtres en fond améliore le traitement de l'azote et permet d'atteindre des performances entre des valeurs de quartiles de 45 et 85% en termes d'abattement de l'azote total. L'ajout de chlorure ferrique à la chaîne de traitement permet d'assurer une performance entre des valeurs de quartiles de 75 et 85% en termes d'abattement du phosphore total.

III.2. Caractérisation des dépôts de surface

Les résultats présentés précédemment du suivi en fonctionnement des quatorze stations sélectionnées ont notamment montré (i) une relative homogénéité des effluents d'entrée et (ii) des bonnes performances d'épuration de ces stations vis-à-vis des charges carbonées, mais plus variables pour les charges azotées et phosphatées en fonction du type de procédé utilisé, et donc de traitement additionnel mis en œuvre.

Il a été montré que la couche de boues de surface contribue à ces performances, notamment dans l'abattement des matières en suspension, pour lesquelles des rendements entre 92 et 99% ont été observés dans ces suivis de terrain. Cependant de nombreuses questions restent en suspens sur la nature et l'évolution de ces dépôts, et sur l'influence éventuelle des traitements additionnels et/ou du temps d'opération.

Des dépôts de boues composant la couche de surface de différentes stations ont donc été prélevés, analysés et leurs caractéristiques comparées pour rechercher des indicateurs qui leur soient communs ou au contraire permettent de les distinguer, en lien éventuellement avec certains paramètres de fonctionnement des stations. Les dépôts ont été prélevés dans l'intégralité de l'épaisseur des couches de boues du 1^{er} étage des filtres des quatorze stations précédemment étudiées. Ils ont tout d'abord fait l'objet d'une caractérisation physique visant à évaluer des aspects structuraux tels que la distribution granulométrique, l'aggrégation et la microporosité. Les résultats sont rassemblés et discutés dans l'article II intitulé « Study of aggregation in surface sludge deposits from 14 full-scale French constructed wetlands using particle size distribution and dynamic vapor sorption analyses » publié dans le journal *Water Science & Technology*. Des analyses physico-chimiques, thermiques et biologiques ont également été réalisées notamment dans le but de caractériser l'état de la matière organique particulaire. Ces résultats font l'objet de l'article III intitulé « Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French VFCWs sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices » et soumis en avril 2018 au journal *Science of the Total Environment*.

[ARTICLE II] M. Kania, M. Gautier, P. Michel and R. Gourdon

Study of aggregation in surface sludge deposits from 14 full-scale French constructed wetlands using particle size distribution and dynamic vapor sorption analyses

Water Science & Technology, 2018, 77(1), pp. 79-90, doi: 10.2166/wst.2017.523

III.2.A2. Study of aggregation in surface sludge deposits from 14 full-scale French constructed wetlands using particle size distribution and dynamic vapor sorption analyses

M. Kania^{a,b}, M. Gautier^{a*}, P. Michel^b and R. Gourdon^a

*^aUniv Lyon, INSA Lyon, DEEP, 20 av. Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France
manon.kania@insa-lyon.fr ; mathieu.gautier@insa-lyon.fr ; remy.gourdon@insa-lyon.fr*

^bSCIRPE, 5 Allée Alban Vistel, 69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France, pmi@scirpe.fr

*Corresponding author: mathieu.gautier@insa-lyon.fr

Abstract

French Vertical Flow Constructed Wetlands (French VFCWs) are widely used for the treatment of wastewaters from small communities. In the system, unsettled wastewater is percolated through two successive stages of filter-cells planted with reeds. This causes the formation of a surface sludge layer. This layer plays positive roles in the treatment performance, but also leads to clogging. The objective of this study was to contribute to the description of the sludge deposits characteristics and their dynamics of evolution which may control the development of clogging. Representative samples of sludge deposits were taken from fourteen French VFCWs full-scale plants and analyzed for particle size, dynamic vapor sorption and other parameters of composition to compare their structure and evaluate the factors of influence. Results showed that ageing of the surface deposits layer over the years of operation in each plant induced the formation and integration of microaggregates within the initial macrostructure of fresh organic matter. The humification process of the organic matter was found to play a key role in the aggregation process. The injection of FeCl_3 operated to precipitate phosphates before filtration was found to accelerate the aggregation process in the early phase (< one year) of operation of the sludge.

Keywords

Vertical flow constructed wetland; Treatment wetland; Sludge; deposit; Organic matter; Humification

III.2.A2.1. Introduction

French Vertical Flow Constructed Wetlands (French VFCWs) have demonstrated their efficiency for the treatment of wastewaters at a low cost and with easy operation and maintenance (Sundaravadivel & Vigneswaran, 2001). In France, they have become the process selected by a majority of rural communities below 2 000 Population Equivalent for the treatment of domestic wastewaters (Bellin, 2016). The so-called “classical French system” is composed of two successive stages of filters where the first stage is fed by unsettled wastewater. This treatment stage may be complemented with additional operations such as aerobic biological trickling filter and FeCl_3 injection. The percolation of unsettled wastewater through the first stage filters results in the formation of a sludge deposit layer at their surface due to the retention of suspended solids. This layer has positive roles in the treatment performance, with respect to suspended solid retention and the degradation and/or sorption of soluble pollutants (Chazarenc & Merlin, 2005; Kim et al., 2013b; Molle, 2014). The growth of the surface layer’s thickness with time may also reduce the permeability of the filter and lead to clogging, thereby reducing treatment performance. Removing the sludge deposits may then become necessary after 10 to 20 years of operation to restore optimal hydraulic conditions. Yet, field observations have shown that clogging may be observed at an early stage after only a few years in some plants, whereas other plants would not show any clogging problem even after 15 years of operation. Although several hypotheses may be proposed as potential explanations of the differences observed (Kim & Forquet, 2016; Knowles et al., 2011; Nivala et al., 2012), the dominant factors governing the characteristics of the surface deposits and the mechanisms of their evolution in time are not yet clearly identified. Only few studies have focused on the analysis and characterization of the sludge deposits in relation with their origins and the operational and environmental conditions of the treatment plants (Bois et al., 2015; Caselles-Osorio et al., 2007; Chazarenc & Merlin, 2005; Johannesson et al., 2015). With regards to clogging problems, particle size distribution in the sludge deposits is one of the key parameters to be considered as reported for other types of materials such as sediments or soils (Chen et al., 2016; Kukla et al., 2012).

It is also well known in soils and sediments sciences that the contents, nature and structure of organic matter plays a major role in the granular structure of the media, its stability over time and its sensitivity to environmental conditions (Badin et al., 2009; Boix-Fayos et al., 2001; Bronick & Lal, 2005; Six et al., 2004). Organic matter acts as a glue or a cement binding together soil particles, thereby allowing the soil particles to aggregate into relatively stable lumps called soil aggregates.

In this study, a panel of fourteen French VFCW full-scale treatment plants was constituted according to the design and operational conditions of the plants. Representative samples of their surface sludge deposits were analyzed for their contents

in organic matter and major mineral elements, particle size distribution, and dynamic vapor sorption to compare their (micro) structure and evaluate the factors of influence. The objective of the study was to contribute to the description of the sludge deposits characteristics and their dynamics of evolution which may control the development of clogging.

III.2.A2.2. Materials and methods

III.2.A2.2.1. Sites of investigation

Fourteen French VFCWs plants located in the east of France were selected as the full-scale sites from which sludge samples would be taken. Designed to treat mainly domestic wastewater, these units were considered representative of different types of process chains (Figure III.A2.1 and Table III.A2.1).

Table III.A2.1: Process types, treatment chain and operational parameters in the 14 selected French VFCW plants

Process type designation	VFCW plants	Sand trap	Additional treatments	Partially flooded filter	Number of years of operation at sampling date	Nominal capacity expressed in Population Equivalent
<i>Classical French VFCW</i>	BAG1	Yes	No	No	11	1100
	BAG2	No			8	500
	SABAG	No			7	800
	VIL	No			7	350
	BAG3	No			4	290
	PRE	No			1	700
	RAM	No			0.5	350
<i>AZOE®</i>	BAY	No	Trickling filter	No	7	1200
	MIN	No		No	6	1000
<i>AZOE-N®</i>	NEU	Yes		Yes	4	1600
<i>AZOE-NP®</i>	VER	No	Trickling filter and FeCl ₃ injection	Yes	11	1100
	ORB	Yes			5	1100
	COR	No			0.5	1000
<i>AZOE-P®</i>	MAT	Yes		No	5	1600

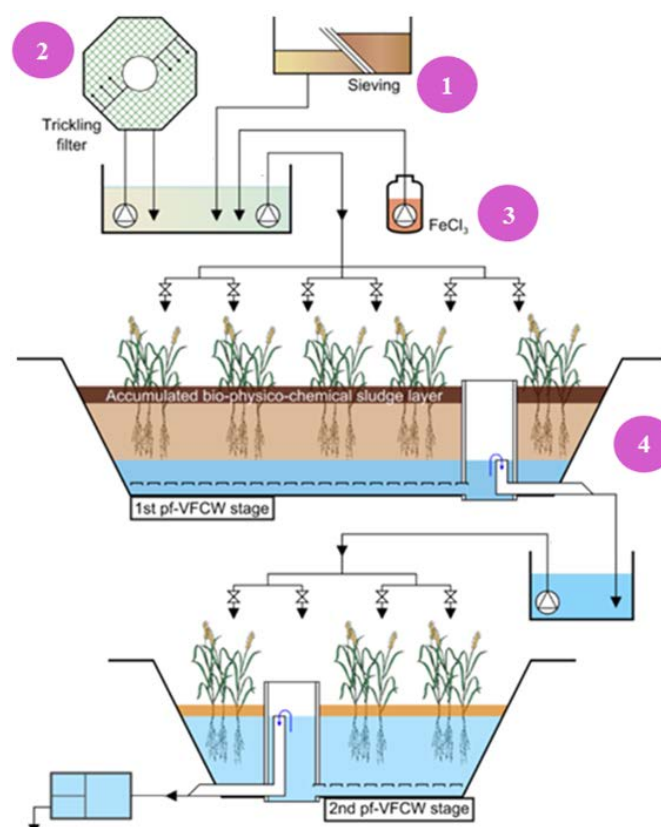
The first type was based on the design of the so-called “classical French system”, considered here as the reference process line. It comprised sieving operations of the inflow wastewater and a sand trap in some cases (stage number 1 in Figure III.A2.1) to

remove coarse solids, followed by the surface loading of the influent (stage number 4) at the surface of a first and then a second stage of VFCW. To improve the performance of this reference process chain, the following additional treatments were designed by the French company SCIRPE. The corresponding process chains were patented under the registered trademarks AZOE[®], AZOE-P[®], AZOE-N[®] and AZOE-NP[®] as defined below:

- ✻ Additional treatment of inflow wastewater on aerobic biological trickling filter (TF) to increase carbon removal and nitrification (stage number 2),
- ✻ Injection of FeCl₃ into TF outflow for phosphates precipitation (stage number 3),
- ✻ Adjustable level of saturation of the first-stage filter (stage number 4), from fully drained (unsaturated) in the reference classical French system and in AZOE[®] and AZOE-P[®] processes to partially saturated in AZOE-N[®] and AZOE-NP[®] to allow nitrification in the upper aerated zone and denitrification in the lower non-aerated zone (patent EP1857419A1; PCT/EP2012/058119).

The process chains in operation in the different treatment plants of the study are summarized in Table III.A2.1. Stages 1 and 4 shown in Figure III.A2.1 were common to all the plants. The treatment plants differed by the implementation or not of stages 2 and 3, as detailed in Table 1. The operating conditions of the plants were described in more details in previous articles (Kim et al., 2013b; Kim et al., 2014).

The selected plants differed not only by the operations in the treatment chain (Figure III.A2.1 and Table III.A2.1) but also with respect to other parameters, such as the number of years of operation, the nominal capacity, the peak flow, the total area of VFCW stages (Table III.A2.1), and other environmental factors.



[Figure III.A2.1] Simplified diagram of VFCW plants selected showing [1] the presence or not of a sand trap, the possible pretreatment with: [2] a trickling filter and [3] a FeCl_3 injection, and [4] the possible nitrogen treatment with a partially flooded stage of filter (from Kim et al., 2013)

III.2.A2.2.2. Sampling and samples preparation

Surface sludge deposits were sampled between January and March 2015, except for some plants which were sampled in November 2015 (plant referenced as COR) and February 2017 (plant referenced as PRE and RAM). In each plant, the whole depth of the sludge layer was sampled from 5 to 10 spots randomly distributed. Samples from each spot were treated onsite to extract manually reeds' rhizomes and gravels, and finally mixed together to constitute the overall sample representative of the whole surface layer of the considered plant.

All samples were brought to the laboratory within a maximum of 4 hours. An aliquot of each sludge sample was directly analyzed to determine humidity and organic matter contents. Another aliquot was dried at 35°C in thin layer until constant weight, sieved to less than 1 mm to remove any residual gravels and stored at 4°C until it was analyzed for particle size distribution and other parameters.

III.2.A2.2.3. Analytical methods

All analyses were done on three replicates of each sample. Results given in this study were the average of triplicates unless otherwise specified. Humidity of the fresh sludge samples was determined by drying at 105°C until constant mass a fresh sample of an initial mass of about 5 g (measured precisely at +/- 0.1 mg). Dry solids thereby collected were then calcined at 550°C for four hours to estimate their contents in organic matter (OM)

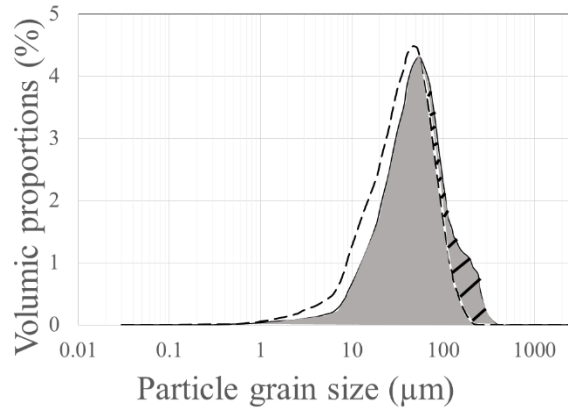
All other analyses were done using dried samples obtained after 1-day drying at 35°C followed by sieving to below 1 mm as indicated above. Elemental analyses were done by alkaline fusion (LiBO₂) followed by acid digestion and subsequent analyses of the solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The following elements were analyzed : silicon (Si), aluminum (Al), iron (Fe), manganese (Mn), magnesium (Mg), calcium (Ca), sodium (Na), potassium (K), titanium (Ti) and phosphorus (P).

The contents in humic-like and fulvic-like substances (referred to as HULIS and FULIS, respectively) were analyzed to evaluate the humification rate of the organic matter in the sludge samples. HULIS and FULIS were extracted by suspending for 2 h under constant agitation 1g of dried sludge samples in 50mL of 0.1M sodium hydroxide aqueous solution. The suspensions were then centrifuged at 10 000 g (8000 rpm) for 15 min and vacuum filtered at 0.45µm using Sartorius cellulose acetate filters. The solutions, containing HULIS and FULIS fractions, were analyzed for total organic carbon (TOC) using a Shimadzu TOC-L analyzer, then acidified to pH 1.5 with 1M sulfuric acid aqueous solution and left at rest overnight at +4°C to allow precipitation of HULIS fraction. FULIS fraction was collected in solution by centrifugation at 6 000 g for 15min followed by filtration at 0.45µm. The solution was analyzed for TOC using the same protocol as for the HULIS + FULIS extracts. The humification rate was finally calculated as $100 \times \frac{C_{\text{HULIS+FULIS}}}{\text{TOC}}$, where $C_{\text{HULIS+FULIS}}$ was the organic carbon content measured in the HULIS + FULIS extract and TOC was the overall organic carbon content of the considered sludge sample.

Particle size distribution was analyzed using a 1190 CILAS laser particle size analyzer in a range between 0.03 and 2500 µm. The laser diffractometer used light diffraction to estimate the solid volume represented by each size of particles considered spherical. In a first series of measurements, the samples were analyzed in the form of gently stirred suspensions prepared in the outflow effluent of the respective plants of origin, previously filtered at 0.45µm, to avoid multiple scattering (Jin et al., 2004). In a second series of measurements, ultrasounds (US) were applied to the suspensions for 1 min at a power of 50 W prior to particle size analyses, in the objective to disperse possible aggregates as reported by Badin et al. (2009) and Snidaro et al. (1997) on urban sediments or activated sludge respectively. All measurements were triplicated.

The level of aggregation of the sludge particles in the different samples was indirectly assessed by quantifying the effect of ultrasounds as illustrated in Figure III.A2.2. The aggregation rate was calculated as the ratio between the fraction of the initial curve

showing a decrease in the apparent size of the particles due to the application of ultrasounds (hatched surface in Figure III.A2.2) and the overall surface obtained without ultrasounds (greyed surface in Figure III.A2.2). The aggregation rate defined in this study was used to express the extent of aggregation in the sludge samples by measuring the proportion of particles which apparent size was reduced by ultrasounds.



[Figure III.A2.2] Illustration of the method to calculate aggregation rate from particle size distribution curves with and without ultrasounds application, with aggregation rate = $\frac{\text{Hatched surface}}{\text{Greyed surface}}$ (adapted from Badin et al., 2009).

Steam sorption analyses of dried sludge samples were performed using a DVS (Dynamic Vapor Sorption)-Advantage Elevated Temperature system. An aliquot of 20mg of each sample was placed on the sample holder, connected with a wire to a high precision balance of 0.1 μg mass resolution. The system was placed in a thermo-regulated chamber purged at a constant flow with nitrogen gas spiked with steam at controlled partial pressures P_w . The temperature during the entire experiment was kept constant at 25°C. Steam sorption/desorption isotherms were obtained by increasing the level of saturation of the flow gas (defined as the ratio of actual P_w over the saturated vapor pressure P_{sat} of water at the considered temperature) from 0 to 0.90 by increments of 0.01 and then taking it back to 0 in the same manner. Each increment in P_w was operated automatically when the rate of mass change (dm / dt) of the sample was less than 0.001% per minute. The mass of sample was acquired every 20 seconds. This technique allowed to monitor at a constant temperature the changes in moisture content within the sample as a function of the thermodynamic activity of water in the atmosphere surrounding the sample. Water activity was defined by $a_w = \frac{P_v}{P_{\text{sat}}}$, where P_v was the actual partial pressure of water and P_{sat} the saturated vapor pressure of water at the considered temperature. Since the recorded isotherms reflected the interactions between gaseous water and the solid surfaces of the samples, they provided useful information on the micro and mesometric structure of the samples.

III.2.A2.3. Results and discussion

III.2.A2.3.1. Elemental analysis

Average results from the analyses of the 14 sludge samples are given in Table III.A2.2. Organic matter (OM) contents were found to range between 50.3 and 86.2% of total dry matter (% w/ w DM). The major mineral elements were, by order of decreasing abundance, Si, Ca, Al and Fe. The contents in Si varied between ca. 2.1 and 13.3% w/w DM, Ca between 1.6 and 4.7 %, Al between 0.4 and 3.2%, and Fe between 0.2 and 5.9%. Si content in the sludge deposits from the plants with no sand trap (PRE, RAM, BAY, MIN, VER and COR) revealed surprisingly low Si contents (2.1 – 5.7% w/w). This observation was attributed in part to the fact that the gridding / sieving stage, present in all plants, probably acted as a sand trap when residence time was long enough. Fe concentrations in the sludge samples from the plants using FeCl₃ injections were logically higher than in the sludge deposits from the other plants (3.5; 3.5; 5.2 and 5.9 % w/w in VER, ORB, COR and MAT samples, respectively, vs. 0.2 to 1.4% in the other samples).

Mg, Na, K and Mn were present at lower concentrations in the sludge deposits. The analyzed concentrations were in the same order of magnitude in the different sludge samples (0.1-0.4%; 0.1-0.4%; 0.2-1.2% and 0.02-0.04% w/w DM, respectively), although MAT sample exhibited systematically the highest concentrations in these elements, as also in the major mineral elements. This observation was explained by the low OM contents of this sludge deposit (50.6 % w/w of DM), yielding to higher concentrations of the mineral fractions within the dry matter.

By comparison, activated sludge usually contain more organic matter than most French VFCW sludge deposits analyzed here, with about 70% w/w of dry matter (Alvarenga et al., 2015; Vincent, 2011a). Aluminum, sodium and potassium contents in activated sludge were very close to the concentrations analyzed here in VFCW sludge deposits (11.7%, 2.6%, 0.3% and 0.3% w/w of dry matter respectively) (Magdziarz & Wilk, 2013). Conversely, they reported iron, magnesium and calcium contents in activated sludge (4.8%, 8.5% and 16.8% w/w of dry matter respectively) higher than observed here on VFCW samples. On the other hand, Technosol materials from infiltration urban basins were reported to be much lower in OM content (<20% w / w of dry matter) as compared to sludge deposits from VFCWs, whereas their concentrations in major mineral elements (Si, Al, Fe, Mg, Ca), although variable, were higher and Mn, Na and K contents very close (Badin et al., 2009).

Table III.A2.2: Composition of sludge deposits from the selected VFCW plants. Results are given as g of OM or each element in 100g of DM

Ref	OM ⁽¹⁾	Si ⁽²⁾	Ca ⁽²⁾	Al ⁽³⁾	Fe ⁽²⁾	Mg ⁽³⁾	Na ⁽⁴⁾	K ⁽²⁾	Mn ⁽³⁾	Ti ⁽³⁾
BAG1	59.0	7.7	2.6	2.1	1.0	0.3	0.2	0.5	0.02	0.2
BAG2	57.4	13.3	2.9	2.0	0.9	0.3	0.2	0.7	0.01	0.2
SABAG	60.3	11.6	2.6	1.8	1.4	0.3	0.2	0.6	0.04	0.2
VIL	60.9	10.5	2.4	2.4	1.2	0.3	0.1	0.5	0.01	0.3
BAG3	50.3	13.2	3.5	2.4	1.4	0.3	0.3	0.7	0.02	0.2
PRE	86.2	2.1	2.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	<D.L.	0.1
RAM	84.3	3.4	3.2	0.6	0.3	0.2	0.1	0.2	<D.L.	0.1
BAY	70.5	3.3	4.7	1.5	0.5	0.3	0.1	0.3	0.01	0.2
MIN	73.5	5.0	3.5	1.3	0.6	0.4	0.2	0.4	0.02	0.3
NEU	58.6	9.6	3.7	2.3	1.2	0.4	0.3	0.7	0.04	0.2
VER	62.0	5.7	3.8	2.1	3.5	0.3	0.1	0.4	0.02	0.2
ORB	58.2	7.3	3.8	2.0	3.5	0.3	0.1	0.5	0.03	0.2
COR	72.0	2.8	4.6	0.8	5.2	0.3	0.2	0.5	0.02	0.2
MAT	50.6	11.2	1.6	3.2	5.9	0.4	0.4	1.2	0.5	0.3

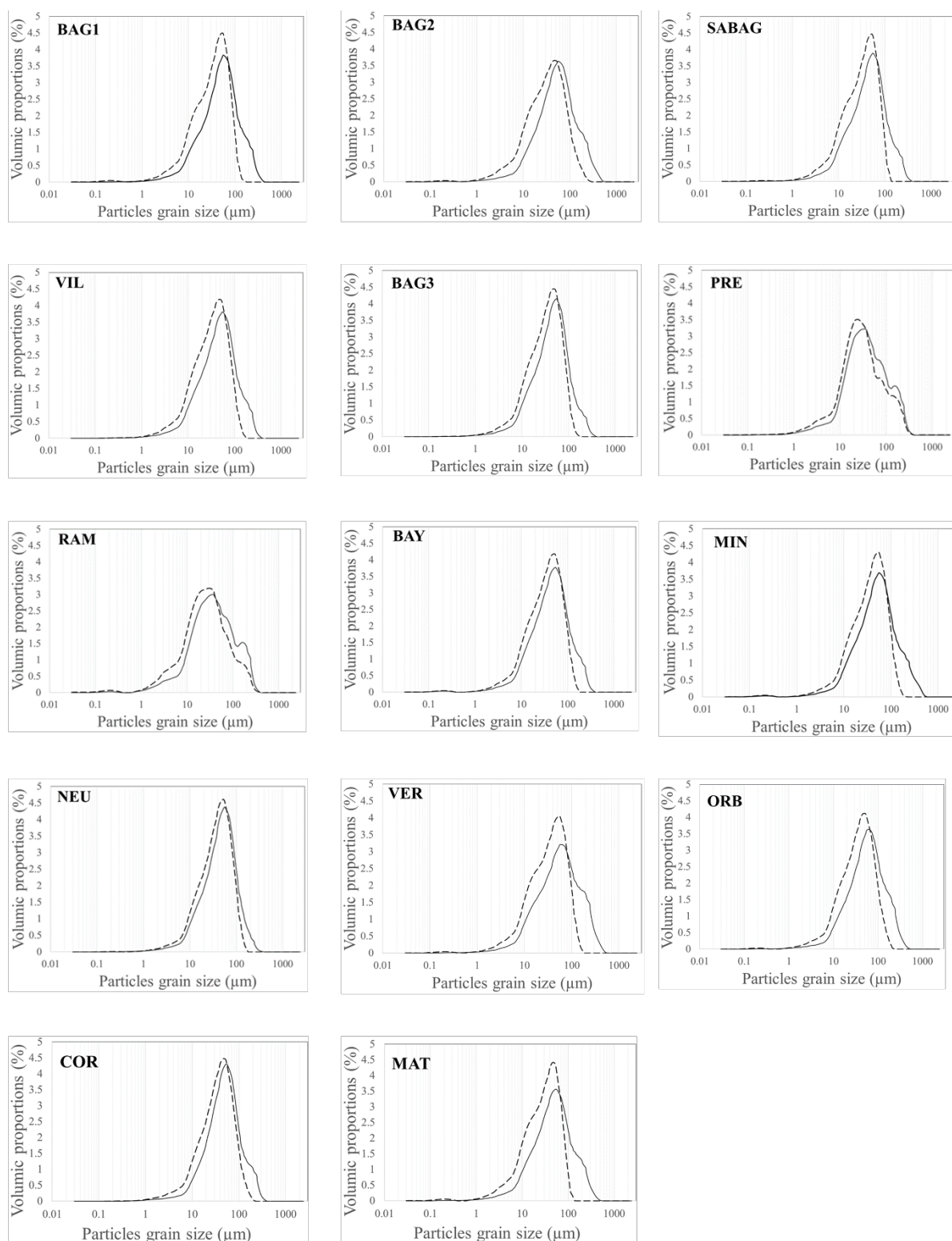
OM: Organic Matter; DM: Dry Matter; DL = Detection Limit

⁽¹⁾ Analytical results on the replicates of all samples did not exceed a range of $\pm 2.5\%$

⁽²⁾ Relative uncertainty = 5%; ⁽³⁾ Relative uncertainty = 10%; ⁽⁴⁾ Relative uncertainty = 15%

III.2.A2.3.2. Particle size distribution

Particle size distribution curves are shown in Figure III.A2.3. Table III.A2.3 reports the values of the key parameters derived from each graph, namely the upper size limit of the 10% smallest particles d_{10} , the lower size limit of the 10% biggest particles d_{90} , and the particle size at the peak of the distribution curves d_{max} . It can be seen that the distribution curves obtained with non-sonicated aqueous suspensions were very similar for all the samples. Table III.A2.3 showed that without sonication the size of more than 80% of the particles was found in the different samples to range between a d_{10} of 9.4 to 16.0 μm and a d_{90} of 115.1 to 207.0 μm , with a d_{max} between 32 and 63 μm . The particle size in each sample was therefore quite narrowly distributed as confirmed by the low d_{90}/d_{10} ratios ranging from 8.1 to 17.4 (Vincent, 2011a). These characteristics suggested that French VFCW surface sludge deposits exhibited common characteristics that may allow to group them within a special typology of sludge materials. Published studies on similar materials reported different characteristics for activated sludge with a d_{max} around 100 - 125 μm and a d_{90}/d_{10} ratio around 8 (Snidaro et al., 1997; Vincent, 2011a), or for Technosol materials with a d_{max} between 400 and 600 μm with a possible bimodal distribution (Badin et al., 2009).



[Figure III.A2.3] Frequency curves of particle size distribution obtained by laser diffractometry of sludge samples in suspension in the outflow effluent previously filtered at 0.45 μm (Solid line: non-sonicated suspensions; dotted lines: suspensions sonicated for 1 min at 50 W)

Table III.A2.3: Key parameters of particle size distribution in the surface sludge deposits

VFCW plants	Without ultrasounds (US)				With US	
	$d_{\max}$	d_{10}	d_{90}	d_{90}/d_{10}	$d_{\max}$	Aggregation rate %
BAG1	56	13.4	161.2	12.1	53	23.3
BAG2	56	14.9	189.8	12.8	45	21.1
SABAG	56	12.2	135.2	11.1	53	20.5
VIL	56	12.8	142.4	11.1	50	19.2
BAG3	56	12.9	121.7	9.5	50	17.2
PRE	32	11.0	153.7	14.0	25	10.4
RAM	36	9.4	163.2	17.4	32	13.7
BAY	53	12.9	139.3	10.8	50	14.8
MIN	56	14.1	185.5	13.2	53	18.1
NEU	56	14.2	115.1	8.1	53	12.3
VER	63	13.6	207.0	15.3	56	24.7
ORB	63	16.0	189.6	11.9	50	22.1
COR	53	16.0	142.0	8.9	50	16.8
MAT	53	12.7	173.9	13.7	50	27.0

Results shown in Figure III.A2.3 and Table III.A2.3 were further analyzed to assess possible differences in particle size distribution of the samples that could be attributed to the process parameters differentiating their plants of origin. It was observed that samples taken from the most recent plants (RAM and PRE) exhibited significant differences with the others. Hence, the particle size corresponding to the peak of their respective distribution curve ($d_{\max}$ in Table 3) was 32 and 36 μm in PRE and RAM samples from the youngest plants whereas it ranged between 53 and 63 μm in the other samples. The volumetric proportion of particles at $d_{\max}$ was lower in PRE and RAM samples than in most other samples (around 3.0 and 4.5%, respectively). Furthermore, the size corresponding to d_{10} limit was 11.0 μm in PRE sludge and 9.4 μm in RAM sludge while it ranged from 12.2 to 16.0 μm in the other samples. The particle size distribution recorded for the sludge deposits from young plants PRE and RAM were actually close to those measured on suspended solids in inflow domestic wastewater ($d_{\max}$, d_{10} and d_{90} values around 20 μm , 10 μm and 166 μm , respectively) (Marquet et al., 1999). However, sludge deposits from COR plant, which was also a young plant of less than 1 year of operation (Table III.A2.1), exhibited particle size characteristics close to the deposits from older rather than younger plants (Table III.A2.3). One probable explanation was that PRE and RAM plants were operated without any pretreatments (Table III.A2.1), whereas the process line in COR plant included pretreatments on a biological trickling filter followed by FeCl_3 injection. The flocculating effects of FeCl_3 probably induced the formation of particles of larger sizes from the very beginning of operation of the plant (El Samrani, 2003). Similarly, the presence in COR of a biological trickling filter as a pretreatment of the inflow may also have contributed to increasing the overall particle size of the sludge deposits by the detachment of biofilm fragments (Marquet et al., 1999). Yet, the pretreatment effects on the particle size, although visible on the sludge deposits from the young plants RAM, PRE and COR, appeared less significant on the deposits from the oldest ones (Table III.A2.3). It

was therefore concluded that the process of *in situ* ageing of the sludge deposits induced their evolution towards a similar global state after a few years of operation, regardless of the initial characteristics of the deposits.

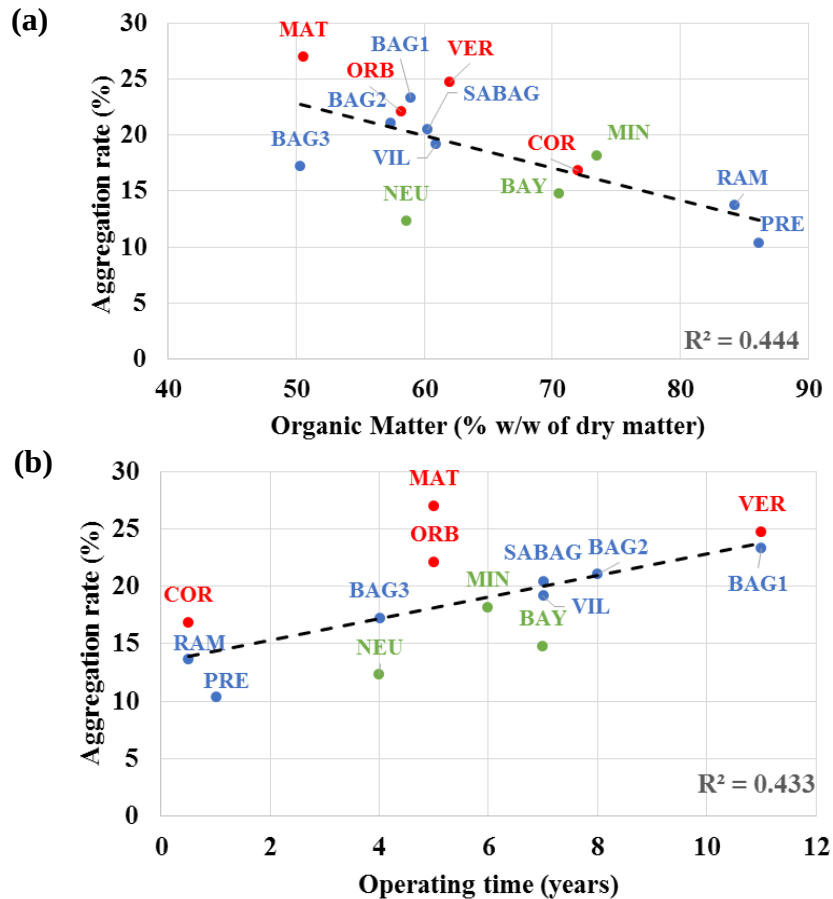
In order to investigate the possible mechanisms of ageing on particle size distribution of the surface deposits and the possible effects of different factors on these phenomena, the level of aggregation of the particles was investigated.

III.2.A2.3.3. Nature and level of aggregation of the sludge particles in the VFCW surface deposits

To evaluate the aggregation phenomenon in the sludge deposits, the apparent particle size distribution obtained for each sample with and without the application of ultrasounds was compared (Figure III.A2.2). Many authors clearly showed that the application of ultrasounds to soil suspensions allowed to break the interactions between the soil particles, resulting in the dispersion of soil aggregates (Badin et al., 2009; Kaiser & Asefaw Berhe, 2014).

The particle size distribution curves observed without ultrasounds were unimodal as discussed above, with a $d_{\max}$ peak around $52 (\pm 7) \mu\text{m}$, a slight shoulder observed at higher particle sizes around $250 \mu\text{m}$, and another shoulder around $71 \mu\text{m}$ for PRE and RAM samples (Figure III.A2.3). It was observed that for most of the samples, the application of ultrasounds led to size distribution curves where the shoulder around $250 \mu\text{m}$ was not visible anymore (except in PRE and RAM samples where the effect was not as strong), whereas a new shoulder was observed around $10 \mu\text{m}$. Furthermore, the $d_{\max}$ peak was slightly shifted from $32\text{-}63 \mu\text{m}$ without sonication to $25\text{-}56 \mu\text{m}$ after sonication. These observations indicated that the sludge particles were present in all samples in the form of aggregates which were partly dispersed by ultrasounds. The calculated aggregation rates varied from 10.4 to 27.0% as shown in Table III.A2.3.

Figure III.A2.4 illustrated the influence of organic matter contents of the sludge deposits (a) and the operating time of the plants (b). It revealed that sludge deposits from young plants, such as PRE, RAM and COR, where OM contents were high, were those exhibiting the smallest aggregation rates. Conversely, sludge deposits from older plants appeared to tend towards a higher aggregation rate close to 20-25%. The additional treatment steps (namely aerobic biological trickling filter and FeCl_3 injection) operated in the plants shown in red in Figure III.A2.4 (COR, MAT, ORB and VER samples) were found to increase the level of aggregation in their surface sludge deposits as compared to the sludge deposits from the treatment plants shown in blue where no additional treatments were operated. The effect of the trickling filter alone in the plants shown in green (NEU, MIN and BAY samples) was found however insignificant, indicating therefore that the injection of FeCl_3 was the operational variable with the highest influence.



[Figure III.A2.4] Correlation between the level of aggregation of the 14 sludge samples and (a) OM contents and (b) the number of years of operation of the plants of origin

Interactions between particulate and soluble organic matter (POM and SOM), fine mineral particles (clay), and mineral polyvalent cations have been reported to control the development of soils' structure (Bronick & Lal, 2005; Six et al., 2004). Our results however showed that the sludge samples with the highest OM contents revealed the lowest aggregation rates. Although apparently in contradiction with the mechanisms of aggregation generally admitted, this observation may be attributed to the nature and form of the fresh organic matter in the samples studied here. Since domestic wastewaters were by far the predominant type of inflow wastewater received in the different French VFCW plants, the organic matter at the origin of the sludge deposits was most likely present in the form of amorphous deformable macrostructure, such as mucilages (Oades, 1984). It was also described as a polymer-mesh phase made of three-dimensional entanglement of macromolecules (Cuyppers et al., 2002; Pignaletto, 1998). In older plants, sludge deposits accumulated at the surface of the filters were progressively aged over the years of operation of the plant, under the effects of various factors. In particular, hydrolysis and mineralization of the most readily biodegradable organic fractions, humification of the more recalcitrant fractions, combined with the effects of wet / dry alternations arising from the intermittent feeding and resting conditions (Deneff et al., 2001) were likely to induce drastic modifications in the structure of organic matter within sludge deposits. The residual organic matter could then develop stronger interactions with polyvalent mineral

ions and mineral particles, and induce the formation of microaggregates within the initial organic macrostructure of the fresh organic matter as already described in soil systems by Oades (1984). These hypotheses and the influence of other possible factors were further investigated by a statistical treatment of the experimental dataset gathered in the study.

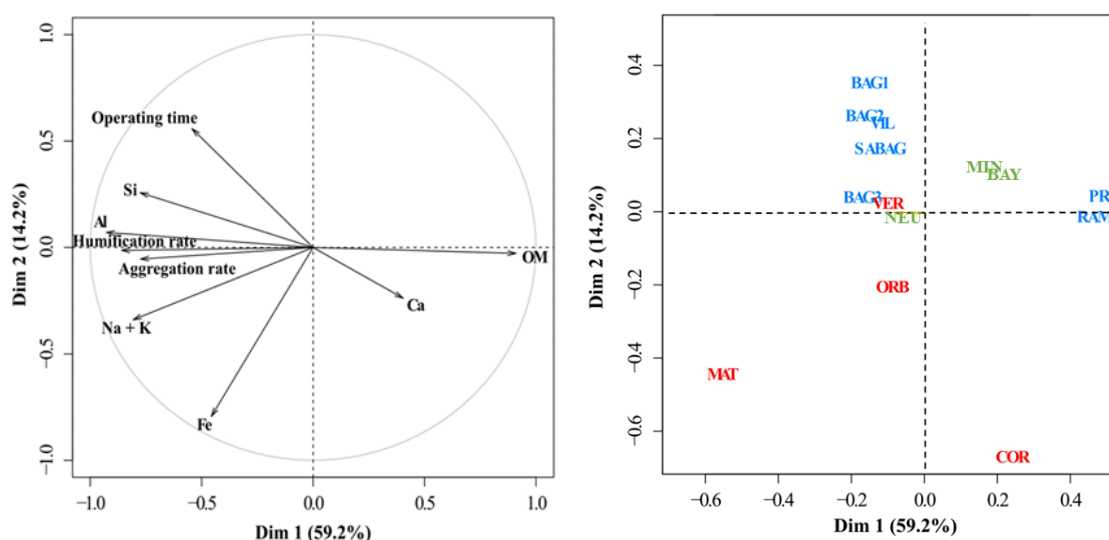
III.2.A2.3.4. Statistical analyses of dataset

The possible correlations between the variables used to characterize the samples were investigated by a Principal Components Analysis (PCA). Figure III.A2.5 shows the position of the selected variables on the correlation circle (a) and a plot of individual data points (b) on the plane represented by the first 2 components. They accounted for close to 80% of the overall variance (59.2% and 14.2%, respectively), indicating that the representation in PC1xPC2 plane carried most of the statistical information. All the variables used to characterize the samples were positioned very closely to the correlation circle, meaning that their influences were very well represented in the analysis.

It can be seen that the first component, accounting for 59.2% of the total variance, was strongly defined by the organic and mineral contents of the samples. The variables of strongest influence were: (i) the contents in the major mineral elements Si, Al and Na+K, (ii) the OM content which was anti-correlated to Na+K contents, and (iii) the aggregation rate which was anti-correlated to OM contents and positively correlated with Si, Al, and Na+K contents. The second component PC2, accounting for 14.2% of the total variance, was not well defined by any of the variables, although Fe concentration and the number of years of the plants showed a certain contribution. The anti-correlation between organic content and Si - Al contents on PC1 was rather logical since these variables were intrinsically complementary to each other. Within the dry matter of the samples, a high (resp. low) proportion of organic matter (OM) implies a low (resp. high) contents in mineral fraction in which Al and Si were the major two elements. The anti-correlation between aggregation rate and OM confirmed the observations discussed in the previous section (Figure III.A2.4). Sludge samples with the highest OM contents were those from the most recent French VFCW plants PRE, RAM and COR. Figure III.A2.5 clearly showed that the sludge deposits from plants PRE and RAM were positioned very close to OM content variable. COR sample, also taken from a young plant (Table 1), was also positioned to the right hand side of the diagram strongly influenced by OM variable, but was in a lower position than PRE and RAM. This was attributed to the injection of FeCl₃ in COR. The other samples exhibited a much lower OM contents and furthermore their organic matter was aged *in situ* for several years thereby potentially allowing a stronger effect on aggregation as compared to the organic matter in the young plants PRE, RAM and COR. To confirm these hypothesis, the humification rate (expressed in % of TOC) was used in addition to the OM contents in order to evaluate whether these complex organic structures formed over time during the *in situ* ageing of the sludge deposits played a role in the formation and stabilization of aggregates as reported in soil systems (Bronick & Lal,

2005). Figure III.A2.5 showed that the humification rate was indeed strongly correlated to the aggregation rate.

This observation indicated that the evolution of organic matter in time contributed to the formation of aggregates in the oldest sludge samples. On the contrary, the major part of organic matter within the youngest sludge deposits was not in a suitable form to promote aggregation. However, the particle size distribution curves of sludge deposits from young plants (RAM and PRE) showed the same shoulder (or even more visible) around 250 μm as the older samples (Figure 1). Since this shoulder remained visible after ultrasounds application to the youngest samples, it was concluded that fresh organic matter included the presence of macrostructures around 250 μm which were however poorly dispersed by ultrasounds. This could be explained by the deformable structure of fresh organic matter from domestic wastewater.



[Figure III.A2.5] Plot of variables on the correlation circle (a) and PCA plot of individual data (b), illustrating the possible factors of influence of aggregation in sludge deposits.

The mechanisms of aggregation have been extensively investigated in soil sciences. Although different in nature and conditions of evolution, some analogies can be made between soil systems and French VFCW surface sludge deposits in an attempt to explain the observed results. Several theories have been developed (Six et al., 2004). Edwards and Bremner (1967), described the formation of microaggregates (< 250 μm) as a solid-phase reaction between clay particles, and / or polyvalent cations (Ca, Fe, Al) and / or organic matter. The description was further modified and deepened by the “aggregate hierarchy concept” proposed by Tisdall and Oades (1982), which considered several stages where free particles would bind together to form stable microaggregates (20-250 μm) which could bind together into less stable macroaggregates. The two stages were firstly considered to occur successively, but the theory was further modified by considering that macroaggregates could be formed first via the coating of particulate organic matter POM (such as organic fragments from roots decay, etc.) within bio-produced mucilages, which would then bind to microaggregates by soluble organic matter (SOM) interactions. This model was subsequently validated on several soils (Beare et al., 1994; Elliott & Coleman,

1988). Based on our results, it appears also suitable to describe the aggregation phenomena involved in the system studied here, although the organic matter is of different nature and the conditions of evolution quite different. The clear correlation observed in Figure III.A2.5 between the aggregation rate and the humification rate tends to confirm the validity of the aggregation model.

III.2.A2.3.5. Investigation of porous structure using Dynamic Vapor Sorption (DVS)

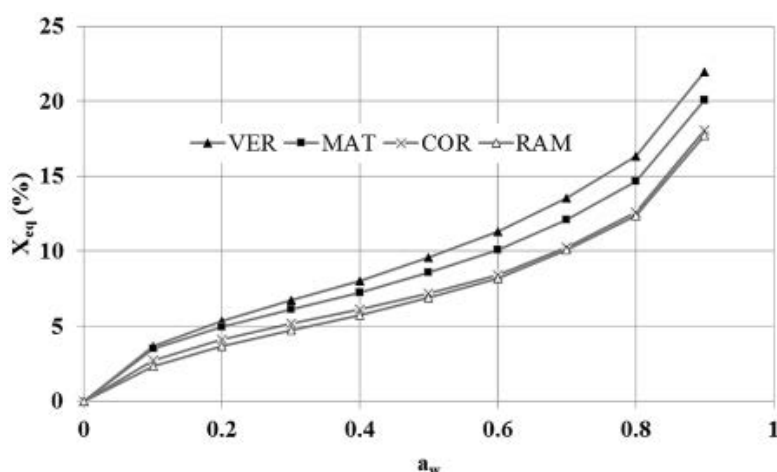
The alternation of feed and rest periods in the operation of the French VFCW plants may cause strong variations in water content within the surface sludge layer. These variations are likely to affect the physical state of water within the sludge deposits, with consequences on the particles aggregation and the cohesion of the aggregates (Bronick & Lal, 2005; Six et al., 2004). Further studies were therefore conducted to characterize the physical state of water within a selection of samples made of the sludge deposits from two of the youngest plants (COR and RAM, respectively with and without FeCl_3 injection) and two sludge deposits from older plants (VER and MAT).

Dynamic Vapor Sorption (DVS) was measured on these four samples as a function of water activity a_w . Sigmoidal isotherms were obtained at $a_w < 1$ as shown in Figure III.A2.6, corresponding to type II in Brunauer's classification (García-Bernet et al., 2011; Vaxelaire & Cezac, 2004). Each isotherm can be divided into three regions corresponding to different states of bound water, namely (i) hydration water at $a_w < 0.1$ where water is very strongly bound to the accessible surfaces of the solid particles in the form of a mono molecular layer; (ii) vicinal water at a_w comprised between 0.1 and 0.7 where additional layers of molecules of water are less strongly bound; and (iii) capillary water at $a_w > 0.7$ where a continuous film of water raise in the porous medium by connecting the micropores. Free water, which is mobile under the effect of gravity forces, can be estimated by extrapolation of the isotherms at $a_w = 1$; but this determination is generally not accurate and has not been done here. Sorption isotherms (Figure III.A2.6) were used to calculate the relative amounts of water under the 3 different states and the results are shown in Table III.A2.4. The isotherms also allowed to calculate various parameters characteristic of the samples' porous structure, since the sorption of water under the three considered physical states was related to the presence of available micro and mesopores.

It can be seen on Figure III.A2.6 that under water activities below 0.1 (mono molecular layer of sorption), the adsorption isotherms of VER and MAT were superposed. The calculated water contents were 6.12% and 5.51% DM and mono molecular water layers surface areas were $141 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ of DM and $113 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ of DM, respectively (Table III.A2.4). At water activities between 0.1 and 0.7, corresponding to vicinal water, the isotherms of VER and MAT samples were clearly distinct one from the other, whereas COR and RAM isotherms were very close to each other. The isotherms revealed that the amounts of vicinal water, and the corresponding specific surface of micropores, were increasing with the age of the sludge deposits analyzed. Vicinal water content was around

8% in COR and RAM samples (less than 1 y of age), 10.4% in MAT (5 y) and 11.3% in VER (11 y), and micropores specific surface areas were 136 m².g⁻¹ of DM in RAM, 195 m².g⁻¹ of DM in COR, 195 m².g⁻¹ of DM in MAT and 218 m².g⁻¹ of DM in VER. The same observation can be done with capillary water and the corresponding mesopores surface area.

These observations revealed that the fine porous structure of the sludge deposits was increased in the ageing process over the years of operation of their French VFCW plants of origin, thereby improving water retention capacity of the sludge layer. This finding also confirmed the increased aggregation rate observed with time in Figure III.A2.4.



[Figure III.A2.6] Water sorption isotherms of sludge deposits from young (< 1 y, COR and RAM) or older French VFCW plants (VER and MAT, resp. 11 and 5 years)

Table III.A2.4: Contents in different types of water (% of dry matter) and specific surface areas calculated from sorption isotherms (in m².g⁻¹ of dry matter)

a _w	State of water	VER	MAT	COR	RAM
< 0.1	Monolayer water	6.12	5.51	4.63	3.54
0.1 – 0.7	Multilayer water	11.3	10.4	8.10	8.00
> 0.7	Capillary water	8.20	8.50	11.2	11.0
	<i>Sum = Bound water</i>	<i>25.5</i>	<i>24.4</i>	<i>23.9</i>	<i>22.5</i>
< 0.1	Monolayer water surface area	141	113	105	88
0.1 – 0.7	Micropore (< 2nm) surface area	218	195	190	136
> 0.7	Mesopore (2-50 nm) surface area	17.8	15.5	14.0	13.5

III.2.A2.4. Conclusion

Results showed that surface sludge deposits from French VFCWs have common characteristics, notably in terms of their particle size distribution, which make them a special typology of sludge materials as compared to activated sludge for example. Results from the analysis of sludge deposits also provided strong evidences on the possible mechanisms of evolution of French VFCW sludge deposits over the years of operation of the plants. Experimental data suggested that ageing of fresh sludge deposits induced the formation and integration of stable microaggregates within the initial macrostructure of the fresh organic matter, as proposed in soil systems by Oades (1984) although the origin of organic matter was here different than in soils. This model allowed to explain the increase of micro and mesoporosities of the sludge deposits (observed by DVS) by the formation of stable microaggregates within the deformable polymer-mesh fresh organic matter. This mechanism of aggregation, along with the progressive humification of organic matter shown by the increase of HULIS and FULIS contents, also allowed to explain the increase in bound water contents observed by DVS.

FeCl₃ injections used in some plants to precipitate phosphorus was found to accelerate the aggregation of sludge particles in the young age of their evolution but the final state of pseudo equilibrium reached after several years was apparently similar. The humification rate in the sludge deposits was identified by PCA statistical treatment of the experimental dataset as the key variable governing the aggregation process.

The pore structure of the surface sludge layer is known to play an important role in the infiltration of wastewater during the operation of the plants. The mechanisms of evolutions described in this study may therefore allow to better control clogging and its negative operational consequences (Kim & Forquet, 2016; Molle, 2014). The micro and meso structure of the sludge deposits may also affect the penetration of air within the sludge layer. The evolutions observed here may therefore also have direct incidences on the overall performance of the VFCW systems.

Acknowledgments

The authors would like to thank the technicians of DEEP laboratory (Déchets Eaux Environnement Pollutions), Richard Poncet and Hervé Perier-Camby, for their contributions, the SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux - CNRS – CRPG) for the elementary analyses. They are also grateful to SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation pour la REcherche) for funding this research project

[ARTICLE III] M. Kania, M. Gautier, A. Imig, P. Michel and R. Gourdon

Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French VFCWs sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices

Science of the Total Environment, 2019, 647, pp. 464-473,
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.440> .

III.2.A3. Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French Vertical Flow Constructed Wetlands sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices

M. Kania^{a,b}, M. Gautier^{a,*}, A. Imiga^a, P. Michel^b and R. Gourdon^a

^aUniv Lyon, INSA Lyon, DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions), EA 7429, 69621 Villeurbanne Cedex, France manon.kania@insa-lyon.fr ; mathieu.gautier@insa-lyon.fr ; remy.gourdon@insa-lyon.fr

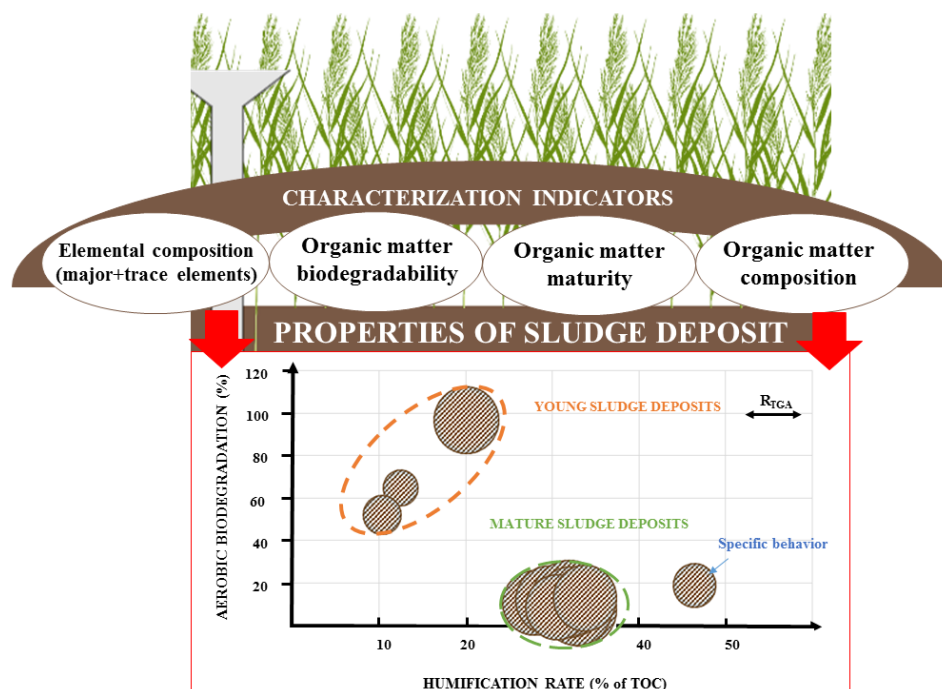
^bSCIRPE, 5 Allée Alban Vistel, 69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France, pmi@scirpe.fr

**Corresponding author*

Highlights

- ✻ Particulate organic matter (POM) in sludge deposits (SD) exhibits specific properties
- ✻ Young deposits (≤ 1 y) and mature deposits (> 3 y) identified as 2 distinct groups
- ✻ Additional pretreatments affected young-age sludge deposits characteristics
- ✻ State of maturation of POM in SD intermediate between peat and wet meadows

Graphical abstract



Abstract

Due to their design and mode of operation, French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs) accumulate suspended solids from the inflow wastewater in the form of a sludge layer at the surface of the first filter. In order to maintain the treatment performance over the long term, the characteristics of the sludge deposits and their evolution have to be well described. In this objective, a panel of sludge deposit samples taken from 14 French VFCW sewage treatment plants was investigated. Elemental composition and organic matter content, nature and reactivity were analyzed. Results clearly revealed two categories of sludge deposits, namely the “young-age plants” type (1 year of operation and less) and the “mature plants” type (3 years of operation and more). Sludge deposits from the “mature plants” exhibited same biological, physical and chemical properties. Their organic matter was globally less abundant, more humified and less biodegradable than in the young-age plants type. Their overall contents in trace metals was also higher, although in a limited manner. The effect of additional treatments, particularly FeCl_3 injection for phosphorus precipitation, was observable in the “young-age plants” group. Finally, the sludge deposits sampled from one particular plant with specific operating conditions were found to exhibit very different characteristics from those of either groups identified. This observation underlined the influence of local conditions on the typology of the sludge deposits.

Keywords

Sludge deposits; constructed wetland; indices; characterization; organic matter; ageing

III.2.A3.1. Introduction

French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs) have become in the recent years in France the sewage treatment system most widely used in rural communities of ≤ 2000 Population Equivalent (Bellin, 2016). This rapid development may be explained by the high level of performance of these systems, their good social acceptability and landscape integration, their low energy requirements, easy operation, and low maintenance (Liu et al., 2015a; Semeraro et al., 2015; Wu et al., 2014).

The so-called “French VFCW system” comprises two stages of filters where the first stage is fed with unsettled raw wastewater. This design results in the formation of a sludge layer at the surface of the first filter which has mainly been considered until recently through its hydraulic aspects and its negative consequences with regards to the potential risk of clogging (Hua et al., 2018; Knowles et al., 2011; Nivala et al., 2012; Yang et al., 2018). Yet, the sludge layer may contribute positively to the treatment efficiency. For example, suspended solids removal, water retention and the biodegradation or retention of pollutants may be improved (Chazarenc & Merlin, 2005; Kim et al., 2013; Molle, 2014). On the other hand; the retention of most of feed organic matter within the sludge layer may limit the efficiency of subsequent denitrification (Lee et al., 2009; Van Oostrom & Russell, 1994). The effective roles of the sludge layer in the system may depend on its structural, compositional and reactional properties which are controlled by numerous factors, such as the composition of the influent wastewater, the operating conditions of the plant, or other local environmental factors (Fu et al., 2015). Although extensive work has already been published on similar issues in the fields of natural wetlands (Grasset et al., 2017; Rouwane et al., 2018), anthropic sediment (Badin, 2009; Huot, 2013), activated sludge (Alvarenga et al., 2015; Lachassagne, 2015), or sludge drying reed beds (Collard et al., 2017; Nielsen, 2011; Nielsen & Bruun, 2015; Nielsen & Willoughby, 2005; Vincent et al., 2012), very few studies have focused on VFCWs’ surface sludge deposits (Bois et al., 2015; Chazarenc & Merlin, 2005; Kim et al., 2013; Kim et al., 2015). Molle (2014) and Perron et al. (2007) reported the influence of the VFCW plant design and operating conditions, such as organic and hydraulic loads or feed and rest periodicity. Kim et al. (2013), reported that although mainly organic, sludge deposits contained significant amounts of inorganic constituents originating from the local geological background or generated by possible operations of pretreatment of the influent such as phosphate precipitation by FeCl_3 addition. Kim et al. (2013) and Molle (2014) investigated the extent of organic matter evolution within the sludge deposits, such as mineralization. Finally, the authors of this study reported structural properties data of surface sludge deposits in a recent article (Kania et al., 2018). In the specific context of sludge drying reed bed systems, few studies investigated the mineralization of the sludge and the organic matter stabilization (Masciandaro et al., 2017; Nielsen, 2005; Nielsen et al., 2014; Peruzzi et al., 2017; Peruzzi et al., 2013).

The objective of the present study was to contribute to a better description of the properties of sludge deposits using chemical, biological and thermochemical methods. Samples from fourteen VFCW sewage treatment plants in operation in France were analyzed to assess whether specific typologies would be observed and, if so, identify the dominant factors of influence, especially with regards to the particulate organic matter (POM).

III.2.A3.2. Material and methods

III.2.A3.2.1. Sites of investigation

Fourteen French VFCW sewage treatment plants located in the south-eastern part of France, were selected for the study. The treatment plants were all equipped with a preliminary gridding stage set between 3 and 30 mm to remove coarse solids and debris. Four of them were also equipped with a sand trap (Table III.A3.1). Three typical types of VFCW process designs were represented in the selected plants:

- ✻ Process type I, usually referred to as the “classical French system”, where gridded, unsettled raw wastewater was percolated through two successive stages of vertical flow filters.
- ✻ Process type II, where an additional stage of aerobic biological trickling filter was used to treat gridded wastewater prior to the two successive stages of vertical flow filters,
- ✻ Process type III, comprising the same operations as in type II plus the introduction of a FeCl_3 solution into the outlet of the aerobic trickling filter in order to precipitate phosphorus prior to infiltration through the two successive stages of filters.

These processes were further divided into two sub-categories according to the level of saturation of the first-stage filter as shown in Table III.A3.1. Full drainage (unsaturated conditions) was implemented to ensure good aeration in process type I (“classical French system”) and in process types II and III patented as AZOE® and AZOE-P® respectively. Partially saturated conditions were implemented in types II and III (patented as AZOE-N® and AZOE-NP®) in the objective to allow aeration of the upper unsaturated zone for nitrification, and anoxic conditions in the lower flooded zone for denitrification. More details were given in a previous article (Kania et al., 2018; Kim et al., 2014).

Table III.A3.1: Characteristics of the 14 French VFCW sewage treatment plants selected for the study

VFCW plants	Process type	Process line stages					Number of years of operation at sampling date	Nominal capacity (Population Equivalent)
		Gridding / sieving	Sand trap	Trickling filter	FeCl ₃ injection	Saturation of 1 st stage filter		
BAG1	<i>Classical French VFCW</i>	Yes	Yes	No	No	Unsaturated	11	1100
BAG2		Yes	No				8	500
SABAG		Yes	No				7	800
VIL		Yes	No				7	350
BAG3		Yes	No				4	290
PRE		Yes	No				1	700
RAM		Yes	No				0.5	350
BAY	<i>AZOE®</i>	Yes	No	Yes		Unsaturated	7	1200
MIN		Yes	No				6	1000
NEU	<i>AZOE-N®</i>	Yes	Yes		Yes	Partially saturated	4	1600
VER	<i>AZOE-NP®</i>	Yes	No				11	1100
ORB		Yes	Yes				5	1500
COR		Yes	No				0.5	1000
MAT	<i>AZOE-P®</i>	Yes	Yes			Unsaturated	5	1600

III.2.A3.2.2. Sampling and preparation of the sludge deposits samples

Sludge deposits were sampled in winter time between January and March 2015 from most wetlands, COR was sampled in November 2015 and RAM and PRE in February 2017 due to their more recent dates of implementation of these wetlands. The annual load of dry solids varied from one constructed wetland to another depending on its nominal design and its actual operating conditions. It was estimated between 20 and 35 kg of dry solids per year and m² of first stage filter cells. At the time of the field sampling operations, the sludge layer had not yet been removed from any of the wetlands and it has not been removed since. The lower part of the layer therefore contained deposits from the very beginning of the plant operation, whereas the upper part contained fresh deposits. The entire depth of the sludge layer was sampled on each site in order to obtain average samples representative of the mean composition of the sludge deposits over the whole period of operation of the VFCW plants.

All samples were taken following the same protocol from the stage filters. A few kilograms of deposits were taken by shoveling the entire depth of the sludge layer from 5-10 spots (depending on the filter size) at the surface of the cell under resting period for 0-1 week. The sampling spots were randomly located at a distance of at least 5 m one from each other and at least 2 m from the feed pipes. The samples taken from each spot were treated on site to extract manually reeds rhizomes, and possible traces of gravels. They were then carefully homogenized by quarting and mixing together with shovels. The representative samples from each plant thereby constituted were then taken to the laboratory within a maximum of 4 hours. They were transported to the lab by car placed in a non-heated trunk at a maximal temperature of 10°C due to the winter season. There, an aliquot fraction of each sample was used to determine water content and the organic content of the dry solids. The rest was dried in thin layers at 35°C for one day, finely grinded and stored at 4°C.

III.2.A3.2.3. Analytical methods

General analytical parameters

Upon reception in the laboratory, a few grams of fresh samples from each plant were dried in triplicates in an oven at 105°C until they reached a constant mass in order to determine their humidity. Dry solids were then burnt in an oven at 550°C for four hours to determine their organic matter contents. The rest of each sample was spread in thin layers of 1-2 cm on a laboratory bench and air-dried for 1 day at 35°C, then grinded down to less than 1 mm to obtain “dry powdered samples” which were stored at 4°C and used for all the other analyses.

Elemental analyses were done by alkaline fusion (LiBO_2) followed by acid digestion (HNO_3) and subsequent analyses of the solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (IRIS Advantage ERS, Thermo Scientific). The following elements were analyzed : silicon (Si), aluminum (Al), iron (Fe), manganese (Mn), magnesium (Mg), calcium (Ca), sodium (Na), potassium (K), titanium (Ti) and phosphorus (P). Trace metals chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), zinc (Zn), cadmium (Cd) and lead (Pb) were analyzed using a Sciex Perkin Elmer ELAN 5000a. ICP-mass spectrometer.

Organic carbon contents were determined by burning at 1400°C 1g of dry powdered samples, previously de-carbonated with acid and under high temperature, and by infrared absorption with a Carbon - Sulfur EMIA 320V2 (HORIBA). Total nitrogen contents were measured by burning 1g of powdered samples at 1050°C under a flow of helium and oxygen mixture in microanalyzer designed and developed at UMR 5280 Institute of Analytical Sciences which operates according to the Dumas method.

Thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DSC)

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using a METTLER TOLEDO TGA analyzer whose temperature precision was $\pm 0.5^\circ\text{C}$ and microbalance sensitivity less than $\pm 0.1\text{mg}$. A dry mass of $\pm 20\text{ mg}$ of each sample was heated from 35°C to 900°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, under a flow of air of 50 mL per minute. The analyses were done in duplicates and blank experiments were carried under the same conditions as the assays but without any sample. The mass loss due to thermal degradation of the sample was recorded as a function of the temperature. Heat fluxes were also recorded during the process by differential scanning calorimetry (DSC).

R_{TGA} index was calculated from experimental data as the ratio of the mass loss recorded between 200 and 400°C (Δm_1) to that recorded between 400 and 600°C (Δm_2), as proposed by several authors (Stevenson, 1982 ; Fernandez et al., 2012). In each given range of temperature, the unit mass heat release, also called "energy density" E (in $\text{J}\cdot\text{mg}^{-1}$), was also calculated from the ratio between the surface area of the corresponding peak in DSC profiles over the mass loss recorded in the same range of temperatures (E_1 and E_2). The RDSC index was finally calculated as the ratio of E_2/E_1 (Achour, 2008).

Determination of humification rate

The contents in humic-like and fulvic-like substances (referred to as HULIS and FULIS, respectively) were analyzed to evaluate the humification degree of the organic matter in the sludge deposits (Albrecht, 2007b). The protocol for the HULIS and FULIS extraction was adapted from Serra-Wittling et al. (1996). HULIS and FULIS were extracted by suspending for 2 h under constant agitation 1 g of powdered samples in 50 mL of a 0.1 M sodium hydroxide aqueous solution. The suspensions were then centrifuged at 10 000 g for 15 min and vacuum filtered at $0.45\text{ }\mu\text{m}$ using Sartorius cellulose acetate filters. The solutions, containing HULIS and FULIS fractions were analyzed for total organic carbon (TOC) using a Shimadzu TOC-L analyzer, then acidified to pH 1.5 with 1 M sulfuric acid

aqueous solution and left at rest overnight at +4°C to allow precipitation of HULIS fraction. FULIS fraction was collected in solution by centrifugation at 6000 g for 15 min followed by filtration at 0.45µm. The solution was analyzed for TOC using the same protocol as for the HULIS + FULIS extracts.

The proportion of HULIS + FULIS in the organic matter was taken as an indicator of the degree of humification of the sludge organic matter and calculated as follows:

$$\text{Humification rate} = 100 \times \frac{[\text{HULIS}] + [\text{FULIS}]}{\text{TOC}} \quad \text{eqn. (1)}$$

Biodegradation under aerobic conditions

Respirometric assays were conducted to evaluate the biodegradability of the sludge deposits considered here as an indicator of stability of their organic matter. A given mass of each powdered sample, calculated to contain 75.5 mg of organic matter, was introduced into 500 mL BOD flasks containing 10 mL of a mineral medium made of an aqueous solution of 28.25 g.L⁻¹ KH₂PO₄ ; 146.08 g.L⁻¹ K₂HPO₄ ; 3.66 g.L⁻¹ CaCl₂ ; 28.64 g.L⁻¹ NH₄Cl ; 3.06 g.L⁻¹ MgSO₄, 0.7 g.L⁻¹ FeSO₄ and 0.4 g.L⁻¹ ZnSO₄ (Liu et al., 2015). The flasks were then inoculated with 10 mL of a seed suspension prepared from biological sludge obtained from a municipal wastewater activated sludge treatment plant located in Villeurbanne (France) and cultivated in the laboratory prior to the beginning of the assays. They were finally spiked with ca. 0.2 mL of a 5 g.L⁻¹ allylthio-urea aqueous solution used as a nitrification inhibitor, hermetically closed by manometric caps to monitor pressure variations, and incubated at 30±1°C in the dark. Carbon dioxide formed from biodegradation was trapped by sodium hydroxide pellets placed in a specific compartment in the headspace of the test flasks. The recorded pressure therefore decreased proportionally to the oxygen consumed and was subsequently converted into BOD values expressed in mg O₂ per g of sludge TOC.

Biodegradability was finally calculated according to eqn. (2) from the ratio between the cumulated consumption of O₂ (g) over 14 days of incubation (BOD₁₄) and the theoretical oxygen demand (ThBOD) of 2667 mg O₂ per g of TOC (corresponding to a consumption of 32 g O₂ for a complete bio-oxidation of 12 g C based on a stoichiometry of 1 mole of O₂ for 1 mole of C assuming that carbon in the sludge organic constituents was at an average degree of oxidation of zero).

$$\text{Biodegradability (\%)} = \frac{\text{BOD}_{14} \text{ (gO}_2 \text{ per g TOC)}}{2.667} \times 100 \quad \text{eqn. (2)}$$

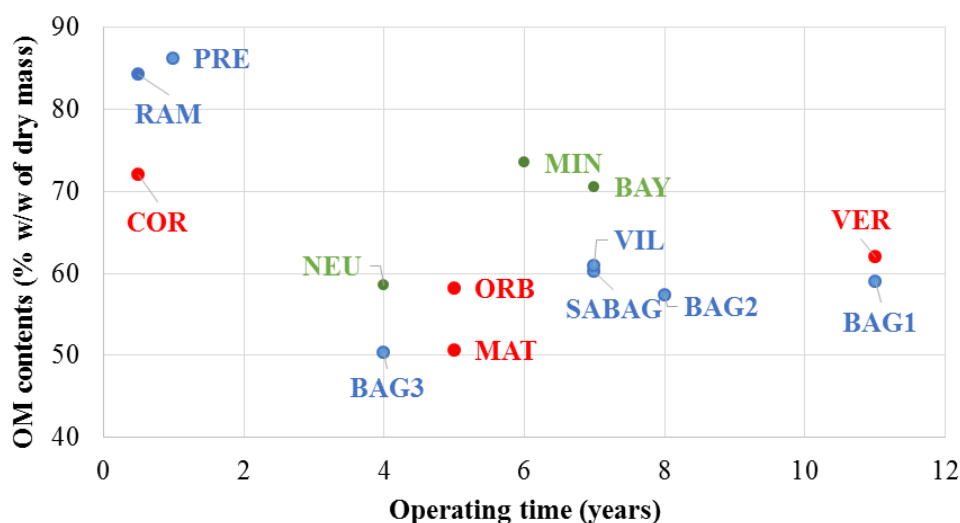
III.2.A3.3. Results and discussion

III.2.A3.3.1. Organic content and elemental composition

Organic content

Table III.A3.2 shows the average contents in organic matter and organic carbon analyzed in the sludge deposits samples. Organic matter (OM) contents ranged between 50.3 and 86.2% of total dry weight (% w/ w). Regardless of their plant of origin, the sludge deposits were therefore in all cases mostly organic material.

Figure III.A3.1 illustrates the plot of organic matter contents of the sludge deposits vs. the number of years of operation of the VFCW sewage treatment plants of origin. The graph showed that deposits from young systems with newly established thin sludge layers of about 1-3 cm contained larger concentrations of organic matter than those from older systems of more than 3 years with a sludge layer of about 10-25 cm thick. This observation suggested that hydrolysis and/or mineralization of POM progressively reduced the organic matter content of the deposits within the surface sludge layer. However, although COR, RAM and PRE samples were all taken from young plants (1 year and less), COR sample was less organic than those from RAM and PRE. Time was therefore not the only factor of influence. Other analytical results discussed below have to be considered to explain this observation.



[Figure III.A3.1]. Organic matter contents of the surface sludge deposits versus operating time of their VFCW plants of origin. Blue dots: Classical system with no additional treatment. Green dots: additional treatment on trickling filter only. Red dots: trickling filter and FeCl_3 addition.

Elemental compositions

The contents in major elements were quite similar in all the samples, except for MAT which exhibited high Mg, Na, K and Mn concentrations (Table III.A3.2), probably due to atypical local conditions as discussed in the sections below. Phosphorus (P) contents in the sludge deposits from plants with FeCl_3 injection (2.0; 1.6; 2.5 and 2.0% w/w in VER, ORB, COR and MAT, respectively), were two-fold higher than in the plants without any

additional treatment where P concentrations ranged between 0.5 and 1.2% w/w of dry matter. This result confirmed the good efficiency of FeCl_3 injection to precipitate phosphorus. The samples from plants with a trickling filter also revealed slightly higher P contents (1.2%; 1.9% and 1.5% in NEU, BAY and MIN samples respectively) than those with no additional treatment at all. This observation could be attributed to the assimilation of phosphorus within the biofilm in the trickling filter, which after detachment would be subsequently retained within the surface sludge layer and induce a relative increase in P contents (Andersson, 2009). Total Nitrogen (TN) contents ranged between 1.5 to 4.8% w/w of dry mass in all the samples. These results were close to those reported in sludges from lagoons sewage treatment plants, but lower than those found in suspended solids from activated sludge systems (Vincent, 2011b). COR sample exhibited a TN concentration of 4.1% w/w of dry mass, which was about double of the concentrations measured in the samples of similar age RAM and PRE (1.5 and 2.1% w/w of dry mass, respectively). This observation may be explained by the interactions (complexation, coagulation, precipitation) of soluble N species with FeCl_3 used in COR plant. Other authors (Boucher et al., 1999; Hamdani et al., 2004; Poon & Chu, 1999) reported the effect of FeCl_3 on the removal of TN from dairy effluents. This effect was observable here in young-age plants but not in older plants (Table III.A3.2), showing that other ageing effects became predominant over the years of operation.

Table III.A3.2 showed that the contents in trace metals were in the same order of magnitude in all the samples. The accumulation of trace metals and other micropollutants is a potential environmental concern when considering land application or nutrients recovery from the dredged sludge (Fang et al., 2016; Gautier et al., 2017; Kim et al., 2016; Peccia & Westerhoff, 2015; Peysson et al., 2013). Total contents in Cd, Cr, Ni, Pb, Cu and Zn in the sludge deposits analyzed here ranged in most cases between ca. 0.9 and 1.6, 35 and 74, 18 and 37, 32 and 69, 196 and 425, 430 and 953 mg.kg DM^{-1} respectively. These concentrations were in the ranges classically reported in activated sludge, respectively 1-10 for Cd, 10-100 for Cr, Ni and Pb and 100-1000 mg.kg DM^{-1} for Zn and Cu (Lachassagne, 2015b). A few samples revealed however relatively high contents in some elements. Sludge deposits from SABAG plant exhibited a high copper concentration (1162 mg.kg DM^{-1}), samples from VER a high zinc concentration (1218.5 mg.kg DM^{-1}) and samples from BAY a high lead contents (121.5 mg.kg DM^{-1}). These observations may be related to the specific nature of anthropic discharges (domestic, industrial or both) to the sewage water in the water catchments of the respective constructed wetlands (Chipasa, 2003; Ustun, 2009; Vriens et al., 2017). Table 2 showed the concentrations of trace metals analyzed in the 14 sludge deposit samples. As an informative reference, these concentrations may be compared to the upper limit concentrations of a series of trace metals considered in French regulation for land application of sludge (decree N° 97-1133 of 8/01/1998), expressed in mg of element per kg of DM: Cd and Hg 10 DM; Cr and Cu 1000, Ni 200; Pb 800; Zn 3000; Cr+Cu+Ni+Zn 4000. It was observed that the concentrations increased in time from around 780 mg.kg^{-1} of DM in young plants RAM and PRE to ≥ 1200 in the older “classical” VFCW plants, suggesting a progressive

accumulation of trace metals in the sludge deposits over the years of operation, which may be explained in part by their sorption onto POM and/or mineral fractions of the sludge deposits. The implementation of additional treatment did not induce observable differences of total metal concentration in the samples from mature plants. The average concentrations were $1201 \pm 386 \text{ mg.kg DM}^{-1}$ in samples from classical VFCW (no additional treatments), $1115 \pm 237 \text{ mg.kg DM}^{-1}$ in samples from AZOE® treatment plants, and $1529 \pm 450 \text{ mg.kg DM}^{-1}$ in AZOE-NP® treatment plants. Regarding sludge deposits from the young plants, the effect of FeCl₃ addition (co-precipitation with and/or sorption onto flocculated mineral and organic phases) may explain here again the observed difference between the samples from COR (ca $1711 \text{ mg.kg DM}^{-1}$) and RAM and PRE (721 and $833 \text{ mg.kg DM}^{-1}$ respectively) as already discussed by El Samrani et al. (2008) and Fu & Wang (2011). The situation in the sludge layer in the VFCW seems in many aspects comparable with the sludge layer building up in SDRB systems. In sludges from reed bed systems, very similar contents were indeed reported for TOC and TN (Masciandaro et al., 2017; Nielsen et al., 2014 ; Peruzzi et al., 2013), and trace metals (Caicedo et al., 2015; Matamoros et al., 2012; Nielsen & Bruun, 2015).

Table III.A3.2: General composition of sludge deposits samples

VFCW plants	OM ⁽¹⁾	TOC ⁽²⁾	Si ⁽³⁾	Ca ⁽³⁾	Al ⁽⁴⁾	Fe ⁽³⁾	Mg ⁽⁴⁾	Na ⁽⁵⁾	K ⁽³⁾	Mn ⁽⁴⁾	Ti ⁽⁴⁾	P ⁽³⁾	TN ⁽⁶⁾	TOC/TN	Cr ⁽⁴⁾	Cu ⁽³⁾	Ni ⁽³⁾	Zn ⁽⁴⁾	Cd ⁽⁵⁾	Pb ⁽³⁾	Σmetals ⁽⁷⁾
	% w/w of DM		% w/w of DM												mg.kg DM ⁻¹						
BAG1	59.0	24.7	7.7	2.6	2.1	1.0	0.3	0.2	0.5	0.02	0.2	1.2	4.0	6.2	49.8	338.0	23.2	615.6	1.0	43.7	1071
BAG2	57.4	24.2	13.3	2.9	2.0	0.9	0.3	0.2	0.7	0.01	0.2	0.8	3.3	7.2	41.4	363.8	21.7	810.2	1.2	37.2	1276
SABAG	60.3	21.0	11.6	2.6	1.8	1.4	0.3	0.2	0.6	0.04	0.2	1.1	3.6	5.8	46.3	1162.0	23.1	557.4	1.0	33.4	1823
VIL	60.9	22.7	10.5	2.4	2.4	1.2	0.3	0.1	0.5	0.01	0.3	1.2	3.4	6.7	46.5	425.2	18.0	430.0	0.6	31.9	952
BAG3	50.3	18.4	13.2	3.5	2.4	1.4	0.3	0.3	0.7	0.02	0.2	1.0	3.1	5.9	59.3	282.3	25.1	481.4	1.0	34.7	884
PRE	86.2	36.4	2.1	2.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	<D.L.	0.1	0.5	1.5	24.7	19.3	216.9	7.7	463.1	0.4	13.6	721
RAM	84.3	32.3	3.4	3.2	0.6	0.3	0.2	0.1	0.2	<D.L.	0.1	0.7	2.1	15.6	18.4	304.7	10.0	481.0	0.6	18.1	833
BAY	70.5	28.5	3.3	4.7	1.5	0.5	0.3	0.1	0.3	0.01	0.2	1.9	4.5	6.4	34.5	232.9	20.3	968.9	1.5	121.5	1380
MIN	73.5	28.2	5.0	3.5	1.3	0.6	0.4	0.2	0.4	0.02	0.3	1.4	4.8	5.9	51.9	195.9	30.3	731.6	0.9	32.2	1043
NEU	58.6	21.7	9.6	3.7	2.3	1.2	0.4	0.3	0.7	0.04	0.2	1.1	3.6	6.0	51.8	223.9	26.9	573.9	1.2	45.4	923
VER	62.0	23.0	5.7	3.8	2.1	3.5	0.3	0.1	0.4	0.02	0.2	2.0	3.8	6.1	57.4	622.5	30.5	1218.5	1.6	64.2	1995
ORB	58.2	22.7	7.3	3.8	2.0	3.5	0.3	0.1	0.5	0.03	0.2	1.6	3.6	6.2	74.0	379.6	36.7	952.9	1.3	48.9	1493
COR	72.0	24.7	2.8	4.6	0.8	5.2	0.3	0.2	0.5	0.02	0.2	2.5	4.1	5.9	51.4	691.4	21.0	908.8	1.0	37.2	1711
MAT	50.6	14.0	11.2	1.6	3.2	5.9	0.4	0.4	1.2	0.5	0.3	2.0	2.5	5.5	57.6	201.7	23.4	744.7	1.1	68.7	1097

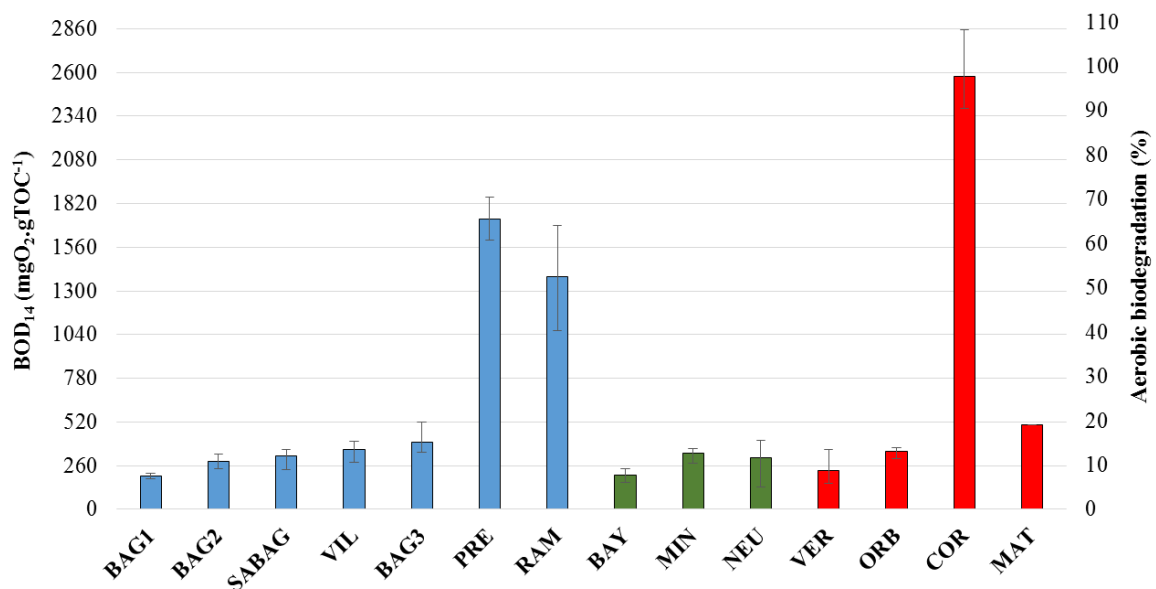
OM: Organic Matter; DM: Dry Matter; DL = Detection Limit

⁽¹⁾Analytical results on the replicates of all samples did not exceed a range of $\pm 2.5\%$; ⁽²⁾Relative uncertainty = 1-2%; ⁽³⁾Relative uncertainty = 5%; ⁽⁴⁾Relative uncertainty = 10%; ⁽⁵⁾Relative uncertainty = 15%; ⁽⁶⁾Relative uncertainty = 0.3%; ⁽⁷⁾Σmetals = [Cr]+[Cu]+[Ni]+ [Zn]+[Cd]+[Pb]

III.2.A3.3.2. Biodegradability of sludge deposits' organic matter

Figure III.A3.2 shows the results of cumulated O_2 consumption measured over 14 days of incubation at 30°C of the sludge deposits samples. It can be seen that the samples from the mature plants exhibited respiration levels ranging between 200 and 500 $mgO_2 \cdot TOC^{-1}$ in 14 days of incubation, which may be considered as low values according to the scale used for compost (Wood et al., 2009) and with respect to the theoretical maximum of 2667 $mg O_2$ per g of TOC. These results therefore revealed the poor biodegradability and/or bioavailability of the organic matter in these samples. The samples from the youngest three plants PRE, RAM and COR exhibited drastically higher respiration levels (1729, 1387 and 2577 $mg O_2$ per g of TOC respectively), indicating that their organic matter was readily biodegradable and bioavailable in the conditions of the assays. Vincent (2011) reported that fresh organic matter from raw wastewater was responsible for the major part of O_2 consumption in “classical French” VFCWs.

Results obtained from the analysis of sludge deposits from VFCW sewage treatment plants of increasing ages therefore showed that both the organic contents of the sludge deposits and the biodegradability of their organic matter decreased over time, suggesting the occurrence of both mineralization and humification processes. Similar phenomena were reported in other environmental media (Albrecht, 2007b; Francou, 2003b).



[Figure III.A3.2] Aerobic biodegradation measured over 14 days of incubation at 30°C on the surface sludge deposits sampled from French VFCW sewage treatment plants of different types. Classical system with no additional treatment (blue bars); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and FeCl₃ addition (red).

TOC / TN ratio

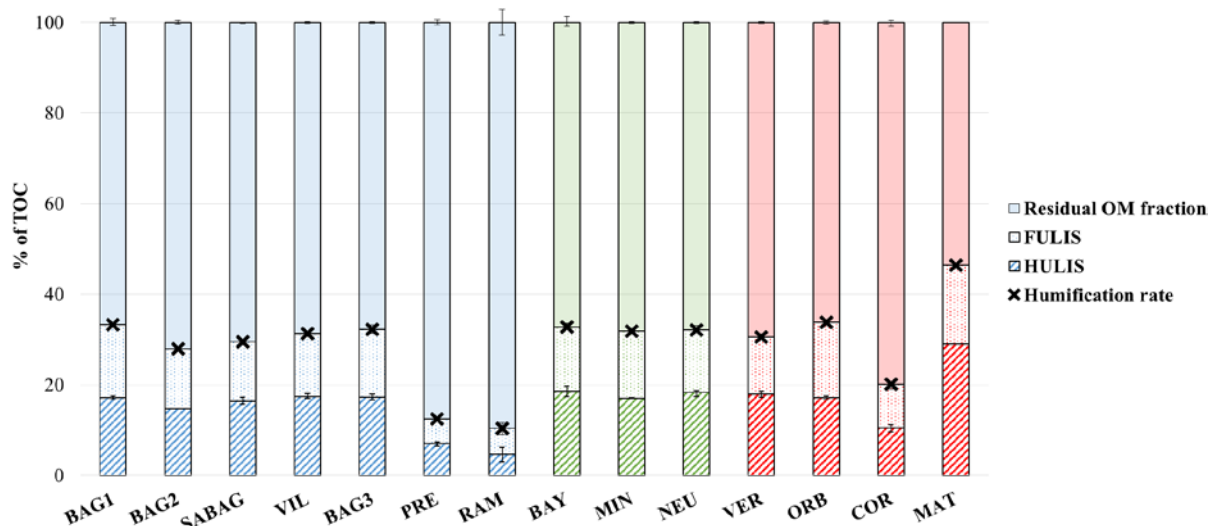
TOC/TN ratio is a parameter classically used to monitor the progress of biodegradation in the processes of organic waste composting (Iglesias Jiménez & Perez Garcia, 1989; Zahra El Ouaquoudi et al., 2015). The ratio normally decreases over time since biodegradation releases carbon (in the form of CO₂) whereas nitrogen remains within the waste material during composting operations. Compost is considered mature when the ratio falls below 15 (Zahra El Ouaquoudi et al., 2015). Grimaud (1996) also reported that secondary sludge from conventional domestic wastewater treatment would exhibit a TOC/TN ratio between 6 and 12, whereas primary sludge would be above 12.

Based on these studies, the ratio was tentatively used here as an indicator of the evolution of organic matter in the sludge deposits. Table III.A3.2 showed that low values between 5.5 and 7.2 were measured in sludge deposits taken from VFCW plants of three years and more, whereas samples from the young plants RAM and PRE exhibited much higher values of 24.7 and 15.6 respectively. COR sample however, although also originating from a young plant, revealed a low TOC/TN value of 5.9. The ratio TOC/TN ratio was however considered non-relevant as an indicator of POM evolution in VFCW. As a matter of fact, unlike composting where N is not exported from waste material, the conditions of evolution of surface sludge deposits in VFCW allowed both the release of N in the form of soluble and leachable species and/or the accumulation of N species from wastewater via complexation and/or adsorption. Other authors (Brewer & Sullivan, 2003; Huang et al., 2006) also reported that TOC/TN ratio was not sufficient or not always relevant to discriminate the level of maturity of OM. Other indicators widely used in published studies, such as the humification rate, were therefore considered.

Humification rate

The contents in HULIS and FULIS fractions analyzed in the different samples, expressed as % w/w of organic carbon, and the calculated humification rate are shown in Figure III.A3.3. The humification rate of almost all the samples from mature plants were found to be relatively high and very similar, ranging from 27.9 ± 0.5 to $33.8 \pm 0.9\%$ w/w of sludge TOC. This indicator was therefore consistent with the results discussed above relative to the biostability of their organic matter. Masciandaro et al. (2017) obtained very similar values (humification rate between 23.7 and 30.4%) in sludge treatment reed bed systems and concluded to the effectiveness in stabilizing sludge organic matter. One sample however, also collected from a mature plant, MAT, exhibited on this indicator a much higher value than all other samples, as high as ca. $46.4 \pm 2.8\%$, suggesting that the organic matter in this sample was particularly humified, although it did not exhibit the smallest biodegradability in Figure III.A3.2. The particular properties of this sample are discussed below.

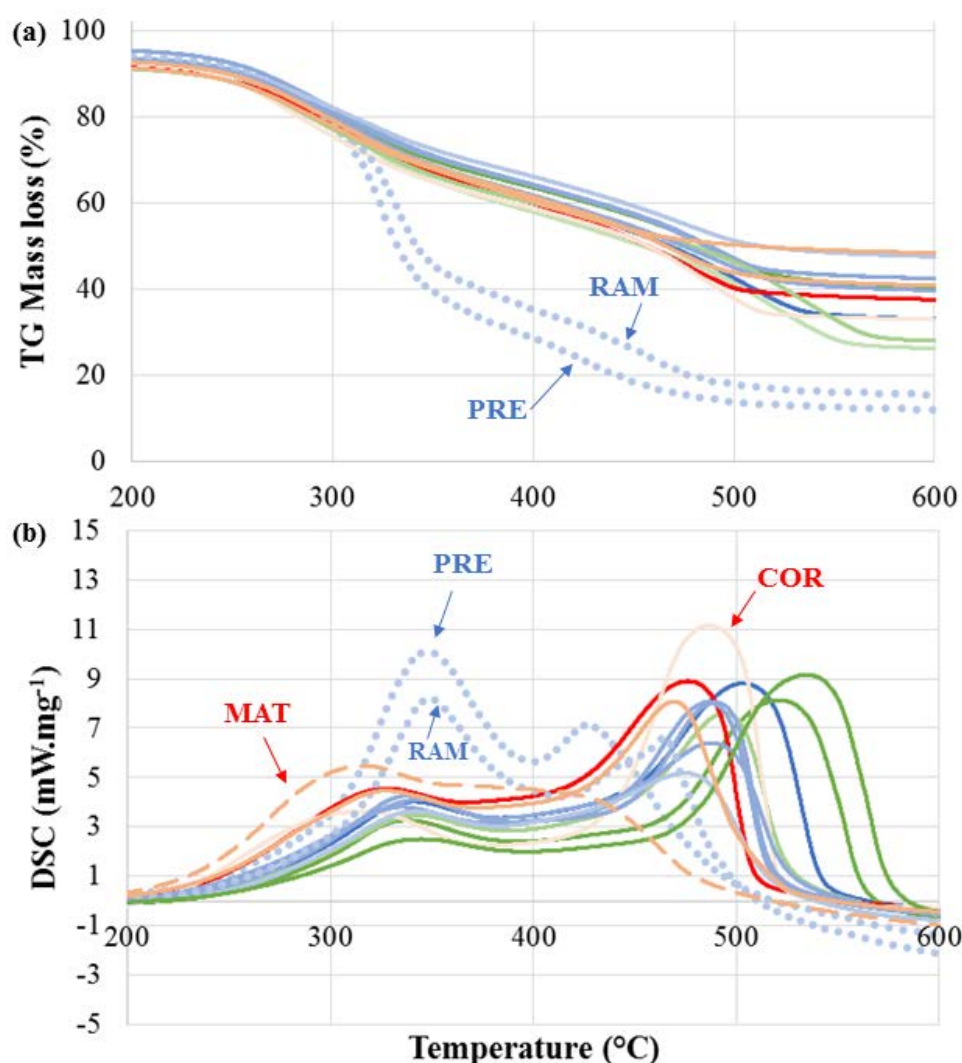
Samples from the young plants RAM and PRE showed lower values of humification rates, 12.5 ± 0.6 and $10.3 \pm 2.9\%$ respectively, which were relatively close to level reported for activated sludge (16.5% in Riffaldi (1982) and 10.9% in Li et al. (2011)). COR sample however exhibited a humification rate of ca $20.1 \pm 1.6\%$ w/w of TOC which was comprised between the levels measured in the other two young plants RAM and PRE and in mature plants. This observation was attributed to the transformation of the organic matter through the trickling filter and the detachment of biofilm fragments which may favor the formation of humic-like substances as reported by other authors (Maeng et al., 2015; Zhao et al., 2013).



[Figure III.A3.3] Distribution of organic carbon in sludge deposits (SD) organic fractions, and humification rate measured in the 14 VFCWs sludge deposits. Classical system with no additional treatment (blue); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and FeCl_3 addition (red).

III.2.A3.3.4. Thermal analyses

TGA and DSC profiles obtained from thermal analyses of the sludge deposits samples are shown in Figure III.A3.4 in the range of temperatures between 200° and 600°C known to induce thermal degradation of organic compounds of natural origins (Torres-Climent et al., 2015). The first part of the graphs, from 200°C and 400°C , was considered to correspond to the degradation of relatively labile organic compounds, such as hemicelluloses, cellulose and some aliphatic compounds (Chen et al., 2015; Gomez et al., 2007; Som et al., 2009; Zahra El Ouaqoudi et al., 2015). The second part between 400 and 600°C was associated to the thermal degradation of more complex and stable organic compounds such as lignin and other high molecular weight poly-aromatic structures such as humic-like and fulvic-like substances (Chen et al., 2015; Cuypers et al., 2002; Melis & Castaldi, 2004; Zahra El Ouaqoudi et al., 2015).



[Figure III.A3.4] Mass loss (a) and differential scanning calorimetry (b) profiles recorded for the surface sludge deposits from 14 French VFCW sewage treatment plants. *Classical system with no additional treatment (blue); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and FeCl₃ addition (red).*

For all samples, except RAM and PRE, TGA profiles showed that around 1/4 to 1/3 of the initial dry mass (26.2 to 35.1% w/w of dry mass) was degraded between 200 to 400°C. The mass losses between 400 and 600°C were in the same order of magnitude as from 200 to 400°C, ranging between 19.8 and 32.4% w/w of dry mass. RAM and PRE samples, taken from the youngest VFCW plants, exhibited different patterns, with about 2/3 of initial dry mass degraded between 200 and 400°C (66.4 and 66.1% w/w of dry mass respectively), and only around 16% w/w of initial dry mass degraded between 400 and 600°C. Similar results were reported for activated sludge by Magdziarz et al. (2013), with around 50% degradation of initial dry mass between 200 and 400°C and 20% w/w of dry mass above 400°C. MAT sample exhibited an atypical profile. Although between 200 and 400°C the mass loss was 32.0% w/w of dry mass as in almost all samples, above 400°C the mass loss was the lowest of all samples (11.1%).

The thermal degradation processes were logically exothermic since the analyses were made in the presence of air (DSC profiles in Figure III.A3.4). The heat released per unit mass of organic matter oxidized in the assays was related to the energy of inter-atomic bounds and the degree of oxidation of carbon in the organic constituents. It can be observed that the ratio E_1 between 200 and 400°C was much smaller than E_2 between 400 and 600°C (Table III.A3.3). The thermal degradation was therefore much less exothermic per unit mass of organic constituents below 400°C than above 400°C. It was therefore concluded that the POM constituents degraded below 400°C were composed of molecules such as carbohydrates with relatively weak inter-atomic bounds such as C–O, C–C and C–N (activation energy of 350–412 kJ.mol⁻¹) (Leinweber & Schulten, 1992), and a relatively high degree of oxidation of carbon indicative of the oxygenation index of the molecules (Barré et al., 2016; Soucémarianadin et al., 2018). The organic constituents degraded above 400°C were considered to contain more C=C bounds of higher energy (activation energy of 520-840 kJ.mol⁻¹) such as in humic-like substances, lignin and lignocellulosic complexes (Magdziarz & Wilk, 2013), with carbon at a lower degree of oxidation, such as in (poly)-aromatic compounds (Leinweber & Schulten, 1992).

The thermal indices R_{TGA} and R_{DSC} were calculated and the results given in Table II.A3.3. For all samples except those from the youngest plants PRE and RAM, the R_{TGA} index was between 0.8 and 1.1, indicating the presence of relatively stable organic constituents. For comparison, compost is considered mature for an R_{TGA} index above 0.8 (Som et al., 2009; Zahra El Ouaquoudi et al., 2015). R_{TGA} indexes of PRE and RAM samples were 0.2 and 0.3 respectively, confirming the previous discussions related to the predominance of labile organic compounds in these samples and the lower humification rate. R_{DSC} values were found between 1.6 and 3.2. Samples from the young plants RAM and PRE showed a higher index than those from the mature plants, confirming their lower stability (Achour, 2008).

COR sample exhibited again a particular profile, with R_{TGA} and R_{DSC} indexes closer to the group of mature plants than young plants. These results therefore confirmed the effects of the additional treatments, notably the trickling filter, on the characteristics of sludge deposits in young-age VFCW plants.

Finally, the TGA/DSC analysis allowed to highlight the particular behavior of MAT sample which did not feature a clear bimodal pattern but showed instead a peak around 320°C followed by a shoulder at 445°C. The particularities of MAT sample are further discussed below.

Table III.A3.3: R_{TGA} , E_1 , E_2 and R_{DSC} values for 14 VFCW sludge deposits

	R _{TGA}	E ₁	E ₂	R _{DSC}
		J.mg ⁻¹		
BAG1	0.95	8.6	20.7	2.4
BAG2	0.75	10.5	16.7	1.6
SABAG	0.83	9.2	15.4	1.7
VIL	0.77	8.9	19.1	2.2
BAG3	0.76	10.2	21.2	2.1
PRE	0.24	8.9	24.1	2.9
RAM	0.28	7.9	24.6	3.2
BAY	0.92	6.6	16.3	2.5
MIN	1.05	6.0	17.3	2.4
NEU	0.85	8.0	17.7	2.2
VER	0.76	11.7	22.0	1.9
ORB	0.76	9.5	15.6	1.7
COR	0.79	8.5	18.7	2.2
MAT	0.35	13.6	18.7	1.4

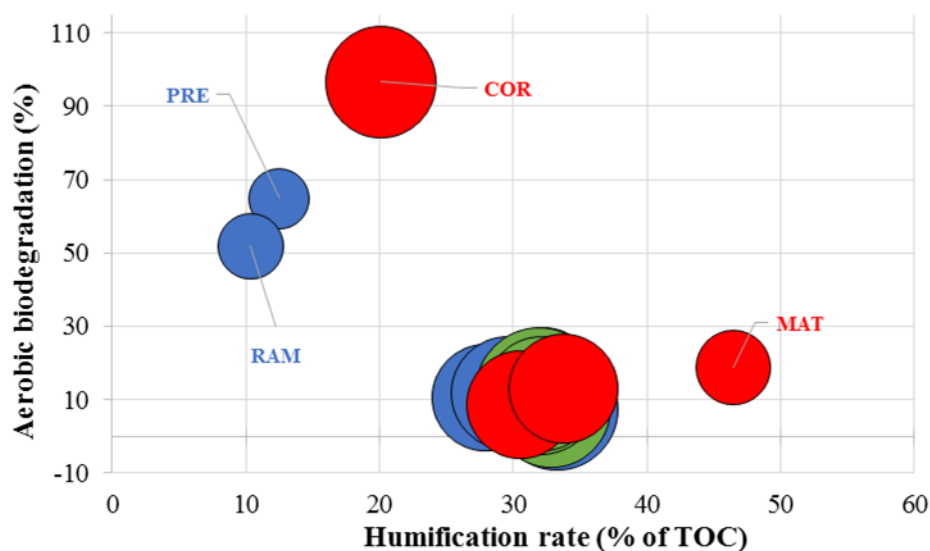
*III.2.A3.3.5. Multi-parameter cross-analysis of sludge deposits characteristics*Inter-comparison of the 14 sludge deposits

A correlation analysis was conducted on the different parameters of OM maturity and stability used in this study. Results gathered in Table III.A3.4 showed that OM content was relatively correlated with aerobic biodegradation and R_{DSC} , and anti-correlated with the humification rate. A high organic content was typical of young-age VFCW plants, where fresh organic matter was readily biodegradable and poorly humified. R_{DSC} index was anti-correlated with the humification rate and R_{TGA} was not significantly correlated to any other indexes.

Table III.A3.4: Correlation coefficients (and P-value) between the parameters of biological, chemical and thermal characterization. Correlation coefficients shown in bold were considered statistically significant, with $P < 0.05$.

	OM	Humification rate	Aerobic biodegradation	R_{TGA}	R_{DSC}
OM	1	-0.834 (2.E-04)	0.623 (0.02)	-0.363	0.828 (3.E-04)
Humification rate		1	-0.702 (0.01)	0.427	-0.750 (2.E-03)
Aerobic biodegradation			1	-0.467	0.436
R_{TGA}				1	-0.253
R_{DSC}					1

To allow a relevant and discriminant graphical representation of the different SD samples with respect to their characteristics, the most discriminant parameter within each type of analyses was selected (namely biological, thermochemical, and chemical analyses). Based on the results shown in the previous sections, biodegradability and humification were selected as the biological and chemical parameters. Based on the statistical correlation assessment, R_{TGA} index was selected as the thermochemical parameter because it did not show significant correlations with the first two parameters according to Table III.A3.4, and was therefore considered to provide independent additional information. The corresponding 3-D representation shown in Figure III.A3.5 clearly revealed distinct typologies of samples. A first group was identified with the samples from the young-age VFCW plants RAM, PRE and COR. COR sample was positioned slightly apart from RAM and PRE samples, underlining the influence of the additional treatments on the characteristics of the sludge deposits within the young-age of the VFCW plants. A second group was clearly formed with the samples from the mature plants. This group was very homogeneous, revealing the very strong similarities in the characteristics of the sludge deposits of the VFCW plants of three years of operation and more, regardless of the implementation or not of additional treatments and other local conditions. Sludge samples from mature VFCW plants exhibited a humification rate between 20 and 40%, an OM biodegradation rate between 0 and 35%, and a R_{TGA} between 0.75 and 1. Finally, MAT sample was excluded from both previous groups in the graphical representation of Figure 5. Its overall characteristics were therefore distinct from either groups of young-age and mature VFCW plants. MAT plant was actually an atypical VFCW plant as compared to the others. For example, a predominance of baby's wipes was observed at the surface of the first filter when the sludge deposits were sampled. These wipes are made of about 60% polyester and 40% cellulose for most of them and affect the composition of the sludge deposits. Figure III.A3.5 therefore allowed to clearly identify a third group of samples whose characteristics revealed a particular situation.



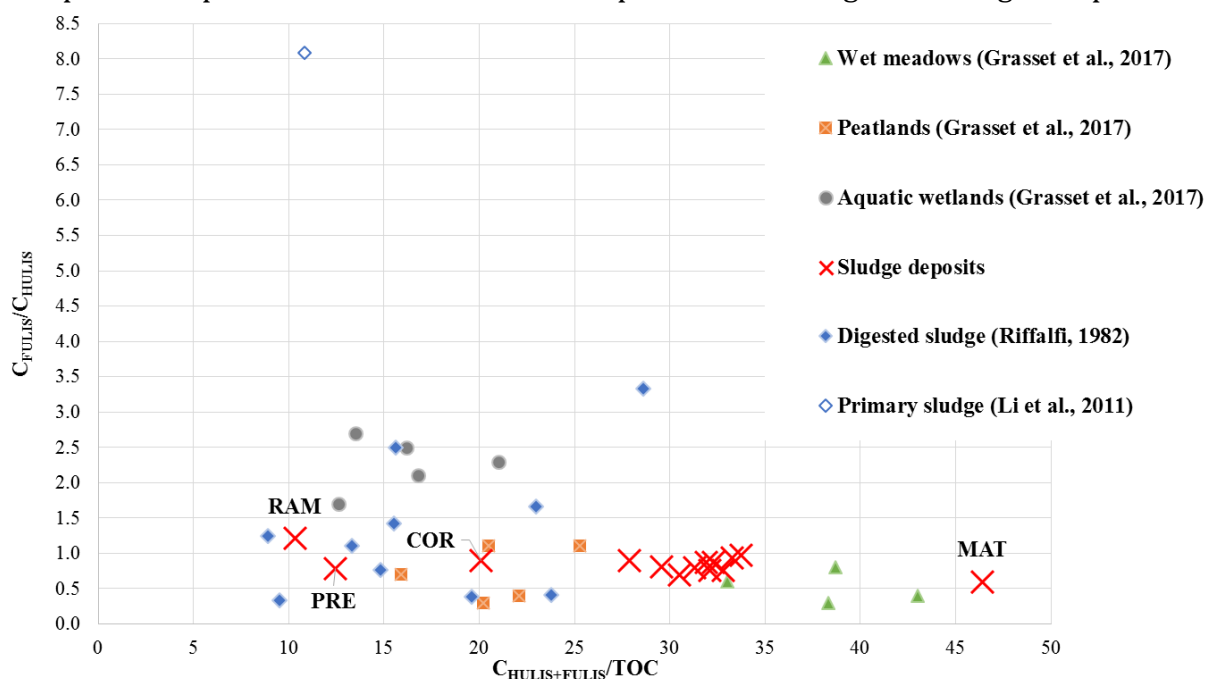
[Figure III.A3.5] Differentiation of sludge samples according to their indices related to the stability and maturity of the OM. Each sample is represented with a circle whose center is positioned according to the biodegradation rate and humification rate of the samples, and diameter is proportional to their R_{TGA} indices. *Classical system with no additional treatment (blue); additional treatment on trickling filter only (green); trickling filter and $FeCl_3$ addition (red).*

Comparison to other samples at different level of POM evolution

Although some debates still remain on the subject, it is usually considered in the literature that ageing of natural particulate organic matter (POM) occurs via (i) the hydrolysis and mineralization of at least part of the most readily biodegradable constituents and (ii) the rearrangement of the remaining constituents into complex supra-structures usually called humus and usually considered as made of humic-like and fulvic-like substances. These phenomena are considered to increase (i) the proportion of HULIS+FULIS within the particulate organic matter and (ii) the proportion of HULIS vs. FULVIC within humus fraction. To assess the extents to which these processes occurred in the sludge deposits, Figure 6 illustrates the plot of the ratio FULIS concentration/HULIS concentration of the samples as a function of the overall proportion of HULIS+FULIS within the total organic carbon of the samples. Data reported by Grasset et al. (2017) for different types of samples from natural systems were included in Figure 6, along with other data calculated for activated sludges using the results of other studies (Li et al., 2011; Riffaldi, 1982). Figure 6 illustrated the maturation pattern of natural organic matter from the early stages of evolution (fresh OM) in the top left part to the mature state in the bottom right of the graph. The VFCW sludge deposits samples appeared as two major groups in Figure 6. The samples from young VFCW plants (RAM, PRE and to a lesser extent COR) constituted a first group situated at an earlier stage of maturation from the second group made of the samples from the mature VFCW plants. COR sample was actually

positioned between the young and mature groups, revealing the effects of the additional treatments discussed previously.

Altogether, the spots showing the VFCW sludge deposits exhibited a specific state of evolution of the organic matter as compared to the other samples. Their position in the graph revealed a specific typology of samples, despite the differences existing amongst them. Most sludge deposits samples were positioned between the spot of digested sludge samples and peatlands and the spot of wet meadows. On the contrary, RAM, PRE and COR samples were positioned close to the area of peatlands and digested sludge samples.



[Figure III.A3.6] C_{FULIS}/C_{HULIS} against $C_{HULIS+FULIS}/TOC$ for natural wetlands (aquatic wetlands, peatlands and wet meadows), activated sludges and the 14 sludge deposits of this study.

III.2.A3.4. Conclusions

Biological, chemical and thermochemical methods were applied to characterize surface sludge deposits sampled from 14 French VFCW sewage treatment plants. Results clearly revealed the existences of two groups of samples. The dominant factor of distinction between the two groups was the age of the VFCW plant of origin. The first group corresponded to sludge deposits taken from VFCW plants which were still in their first year of operation at the time the samples were collected. These samples exhibited a high content of organic matter of high biodegradability, high thermal lability, and low

humification. Although the number of samples in this category (3) was low to permit a straightforward generalization, it was observed that the implementation of additional treatments in one of the three VFCW plants of this group modified the characteristics of its sludge deposits in terms of humification rate and thermal behavior. This observation showed that the presence of additional treatments modified the characteristics of the sludge deposits into a signature close to that of samples from mature systems. The second group gathered samples from 10 distinct French VFCW plants in a remarkably homogenous manner. The plants of origin were three years of age or more. Their sludge deposits were characterized by a lower organic content, lower biodegradability and thermal lability, and higher humification than those of the first group. This common set of properties was favorable to a relative accumulation of trace metals, which were analyzed at higher concentrations in this group of samples. However, the concentrations measured were found compatible with a land application practice should the sludge have to be dredged out from the filters for maintenance. One last sample, although originating from a mature VFCW plant, revealed quite different properties as compared to the other ten samples of the group. This observation could not be explained by the implementation of additional treatments. Rather, it revealed that the sample was identified as “atypical”, suggesting a particular situation in the VFCW plant of origin.

This study therefore showed that the organic matter captured within the surface sludge layer in French VFCW sewage treatment plants was submitted to a relatively rapid evolution process over the very first year of operation of the plants. After one to three years of operation, a certain equilibrium was established, resulting from the balance between the flow of fresh POM continuously brought to the surface and the evolution of the rest of the deposits within the depth of the layer. This equilibrium state was found to be remarkably similar in all the plants of 3 years and more, regardless of the implementation of additional treatments, local conditions, and time. Surface sludge deposits therefore appeared as integrative tracers of the evolution of the system.

Acknowledgments

The authors would like to thank the technicians of DEEP laboratory (Déchets Eaux Environnement Pollutions), Richard Poncet and Hervé Perier-Camby, for their contributions, the SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux – CNRS – CRPG) and the ISA (Institut des Sciences Analytiques) for the elementary analyses. They are also grateful to the reviewers for their contribution to the improvement of this manuscript, but also to SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation pour la REcherche) for funding this research project.

A RETENIR

Les marqueurs utilisés dans ces travaux s'avèrent relativement bien adaptés pour caractériser les dépôts de boue de surface des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical. Les résultats d'analyse montrent que la matière organique particulaire des dépôts tend vers un état similaire après plus de 3 ans de fonctionnement. Au sein de ces stations anciennes, le côté atypique d'un échantillon a été mis en évidence, notamment par l'analyse thermique, confirmant les observations de terrain faites au moment du prélèvement des dépôts à la station (présence de lingettes en très grande quantité au sein de la boue notamment).

Des différences significatives ont cependant pu être détectées entre les dépôts dits jeunes (moins d'un an d'accumulation sur le filtre) et les plus anciens (plus de trois ans). En effet, la matière organique constitutive des dépôts jeunes présente une faible proportion de substances dites humiques, et surtout une matière organique facilement biodégradable.

Enfin, la comparaison des caractéristiques des dépôts de boues au sein du groupe des stations jeunes a permis de mettre en avant l'influence des traitements additionnels. Tout d'abord, en plus d'une meilleure rétention du phosphore, l'injection de chlorure ferrique semble aussi légèrement augmenter la concentration des éléments traces métalliques retrouvés dans les boues jeunes. Ces résultats sont concordants avec l'amélioration de l'agrégation de la matière dans les dépôts de boues suite à l'ajout de FeCl_3 . De plus, on observe une certaine contribution du lit bactérien dans la rétention du phosphore, dont on peut penser qu'il est consommé dans la formation du biofilm. Enfin, les analyses réalisées sur les boues jeunes révèlent une plus forte proportion de MO stable (humifiée) dans une boue jeune provenant d'une station avec traitements additionnels, comparée à la MO fraîche dans les dépôts des stations sans traitements additionnels. Le traitement sur le lit bactérien peut induire une transformation de la matière organique, mais l'effet observé provient probablement du détachement de fragments de biofilm dont la structure est complexe et cohésive et qui constitue ensuite les dépôts de la couche de boues à la surface des filtres. Ainsi, les résultats présentés soulignent que le LB et l'ajout de chlorure ferrique modifient les caractéristiques des dépôts jeunes vers un état intermédiaire, se rapprochant de ceux des stations matures.

III.3. Evolution de la matière organique particulaire des dépôts de surface au sein d'une station AZOE-NP®

Le paragraphe précédent a présenté une étude comparative de nombreux dépôts de surface de FPR français. Cette caractérisation a notamment permis de montrer des différences entre les boues dites jeunes (≤ 1 an) et anciennes (> 3 ans). Au sein des dépôts de stations dites jeunes l'influence des traitements additionnels sur les propriétés analysées a été également mise en évidence et des compléments sont nécessaires.

Pour compléter ces travaux, une caractérisation plus approfondie de la composition de la matière organique particulaire a été réalisée, ainsi qu'une analyse des matières en suspension dans les eaux usées à chaque étape de traitement. L'objectif est d'évaluer l'évolution de la matière organique de l'entrée de la station jusqu'à son arrivée sur le filtre, et les effets éventuels des particularités du procédé AZOE-NP® qui est constitué d'un lit bactérien et d'un ajout de chlorure ferrique en amont du 1^{er} filtre

Les résultats relatifs à la caractérisation de la matière organique sont présentés dans l'article suivant intitulé « Analytical indicators to characterize Particulate Organic Matter (POM) and its evolution in French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs) » publié dans l'issue de Mai 2018 dans le journal *Science of the Total Environment*. Pour mener cette étude, deux stations du procédé AZOE-NP®, référencées par VER et COR, ont été sélectionnées. Elles diffèrent notamment par leur date de mise en service. Au moment de l'échantillonnage, la station VER était en fonctionnement depuis 11 ans et la station COR depuis seulement six mois. Les échantillons de la station COR ont été prélevés à chaque étape spécifique de la chaîne de traitement du procédé AZOE-NP®, à savoir en entrée, après le passage dans le lit bactérien, après l'ajout de FeCl_3 et enfin dans la couche de boue accumulée en surface du 1^{er} étage. A titre de comparaison, les échantillons prélevés dans la station VER en entrée de station et dans les boues de surface ont été analysés de la même façon.

[ARTICLE IV] M. Kania, M. Gautier, Z. Ni, E. Bonjour, R. Guégan, P. Michel, P. Jame, J. Liu, and R. Gourdon

Analytical indicators to characterize Particulate Organic Matter (POM) and its evolution in French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs)

The Science of the Total Environment, 2018, 622-623, pp. 801-813, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.357

III.3.A4. Analytical indicators to characterize Particulate Organic Matter (POM) and its evolution in French Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs)

**M. Kania^{a,b}, M. Gautier^{a,*}, Z. Ni^c, E. Bonjour^d, R. Guégan^e, P. Michel^b, P. Jame^d, J. Liu^c,
and R. Gourdon^a**

^aUniv Lyon, INSA Lyon, DEEP Laboratory (Déchets Eaux Environnement Pollutions), EA 7429, F-69621 Villeurbanne Cedex, France manon.kania@insa-lyon.fr ; mathieu.gautier@insa-lyon.fr ; remy.gourdon@insa-lyon.fr

^bSCIRPE, 5 Allée Alban Vistel, 69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France, pmi@scirpe.fr

^cLaboratory for Solid Waste Management and Environment Safety, Ministry of Education of China, Tsinghua University, Beijing 10084, China, jgliu@tsinghua.edu.cn ; nzfinal2008@126.com

^dUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France, patrick.jame@isa-lyon.fr ; erik.bonjour@isa-lyon.fr

^eObservatoire des Sciences de l'Univers en région Centre (OSUC), 1 A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France, regis.guegan@univ-orleans.fr

***Corresponding autor**

E-mail addresses: manon.kania@insa-lyon.fr (M. Kania), mathieu.gautier@insa-lyon.fr (M. Gautier), erik.bonjour@isa-lyon.fr (E. Bonjour), regis.guegan@univ-orleans.fr (R. Guégan), pmi@scirpe.fr (P. Michel), patrick.jame@isa-lyon.fr (P. Jame), jgliu@tsinghua.edu.cn (J. Liu), remy.gourdon@insa-lyon.fr (R. Gourdon)

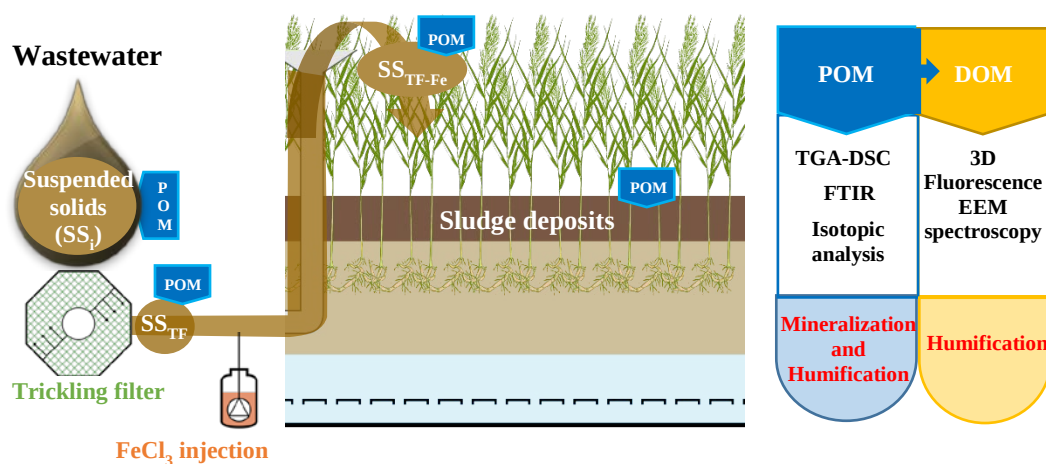
Abstract

The design of French VFCWs leads to the formation of a sludge layer at the surface of the first filters due to the retention of suspended solids from the percolation of unsettled wastewater. This layer plays a major role in the system but still little is known on its characteristics and evolutions. In this study, suspended solids and sludge deposits sampled from two French VFCW plants were analyzed by different methods in the objective to assess the evolution of particulate organic matter (POM) along the treatment

chain and within the sludge layer, and identify relevant analytical indicators of these phenomena. The treatment chain included an aerobic trickling filter followed by FeCl_3 injection and two successive stages of filters.

Thermal analyses showed that OM contents of suspended solids decreased along the treatment chain. POM in inflow suspended solids was predominantly composed of reactive, biodegradable compounds which were partly hydrolyzed and mineralized notably at the trickling filter stage. 3D fluorescence spectra collected from aqueous POM extracts confirmed the evolution of organic matter from low-molecular reactive compounds to more complex and stable structures such as humic-like substances. FTIR confirmed the mineralization of POM's reactive constituents along the treatment chain by the decrease in the intensities of the characteristics bands of aliphatic compounds or proteins, and its humification in the sludge deposits through the relative increase of the bands at 1634 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) and 1238 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=O}}$ and/or δ_{OH}). Isotopic ratios $\delta^2\text{H}/^1\text{H}$ and $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ were found to be good indicators of POM evolutions. The higher values of $\delta^2\text{H}/^1\text{H}$ and $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios measured in sludge deposits as compared to inflow suspended solids were related to POM humification and to microbial processes of POM hydrolysis and mineralization, respectively.

Graphical abstract



Highlights

POM in inlet wastewater contains predominantly readily biodegradable compounds
 Along the treatment chain, POM is hydrolyzed and partially mineralized, and the residual fraction is progressively humified
 Thermal analyses provide relevant information on POM mineralization
 3D fluorescence EEM spectroscopy is relevant to assess humification but requires a preliminary step of extraction
 Isotopic ratios, notably $\delta^{15}\text{N}$, are good indicators of biological processes of POM evolutions

Keywords

Suspended solid; Sludge deposits; Humification; Mineralization; Thermal analysis; Spectrometry

III.3.A4.1.Introduction

Constructed wetlands have become over the last decade the number-one technology used by small communities in France for the treatment of domestic wastewaters. The so-called “French system” composed of two successive stages of vertical-flow filters fed with un-settled wastewater is by far predominant in France. The first-stage filter usually comprises three cells which are alternatively fed for a week and rested for two weeks. Suspended solids are thereby progressively accumulated by filtration at the surface of the first-stage filter cells in the form of a sludge layer. This phenomenon is often considered as a risk to reduce permeability and induce clogging (Knowles et al., 2011; Nivala et al., 2012). Some studies however have more recently revealed positive roles of the surface sludge layer in the retention of suspended solids and the sorption or degradation of dissolved trace pollutants (Kim et al., 2013b; Kim et al., 2015a; Molle, 2014). Fu et al., 2015, showed that spreading at the surface of a newly installed constructed wetland filter, sludge deposits taken from a mature constructed wetland first-stage filter improved greatly the startup performance of the new constructed wetland. The benefits were attributed to the presence in the old sludge of active microbial communities and complex organic matter which helped prevent clogging by contributing to the porous structure of the layer. Another advantage may also be the release of soluble organic compounds from sludge OM hydrolysis which are leached to the bottom of the filter where they provide a good carbon supply to support denitrification (McCarty & Bremner, 1992; Van Oostrom & Russell, 1994).

Published work related to the sludge layer reported mostly quantitative parameters such as thickness, humidity and organic matter contents (Kania et al., 2018; Kim & Forquet, 2016; Nivala et al., 2012). Compositional and structural parameters have rarely been considered, both in practice and in scientific publications, although they might have strong influence on performance issues.

The objectives of our study were to analyze more specifically the characteristics of wastewater particulate organic matter (POM) in French VFCW systems and assess its evolution in the treatment chain and within the sludge layer. Two municipal vertical flow constructed wetland units based on the French system were selected for the study. Suspended solids were sampled from wastewater at different stages along the treatment chain and sludge deposits were sampled from the sludge layer at the surface of the first-

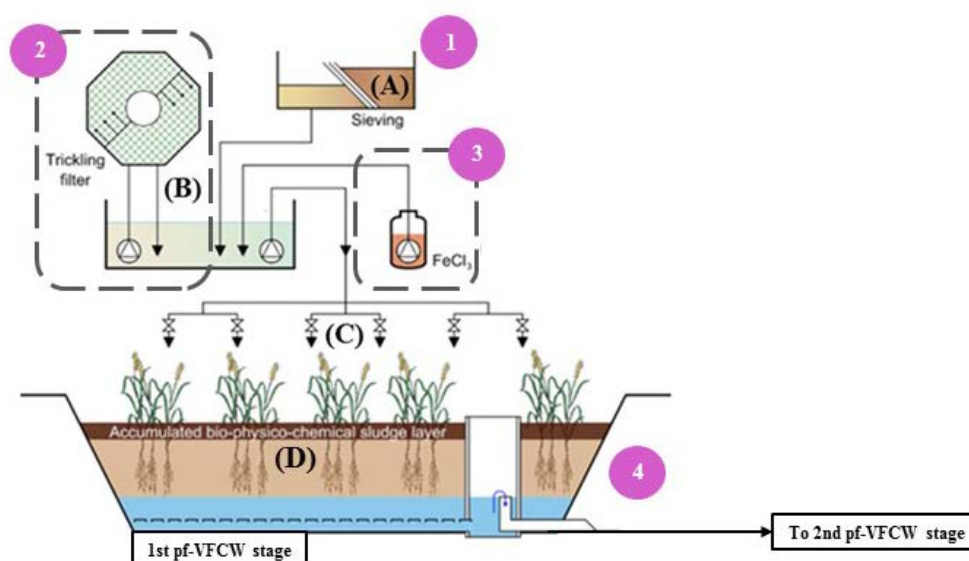
stage filters. The samples were analyzed using several complementary methods including thermogravimetric analysis (TGA), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, 3D fluorescence excitation/emission (EEM) spectroscopy and isotopic analysis (Chen et al., 2003; Gomez et al., 2007; Gomez et al., 2005; Sheng & Yu, 2006; Wei et al., 2016; Zahra El Ouaquoudi et al., 2015).

III.3.A4.2. Materials and methods

III.3.A4.2.1. Origins of the samples

Particulate organic materials were taken from two French VFCW plants of similar sizes (around 1000 population equivalent) and with the same treatment stages, receiving mostly domestic wastewater. The plants were located in the middle-eastern part of France, respectively in Vercia (Jura) and Cormatin (Saône-et-Loire), and referenced here as VER and COR. Both plants were designed and operated according to the AZOE-NP® process patented by the French company SCIRPE in 2003 and illustrated in Figure III.A4.1. This process comprised all the treatment stages of the classical French VFCW design, including gridding operations on inflow raw wastewater to remove coarse debris and particles. However it differed from the classical design by the implementation, ahead of the filter stages, of an aerobic trickling filter to improve organic load treatment and nitrification, followed by the injection of FeCl₃ solution to precipitate phosphates. Consequently, the suspended solids received by the first-stage filters in the AZOE-NP® process studied here were composed of a mix of (i) particulate materials from the wastewater influent, (ii) biofilm fragments detached from the aerobic trickling filter, and (iii) flocs coagulated by the action of FeCl₃. Following the trickling filter stage and FeCl₃ injection, the process included, as in the classical French system, two successive filter stages respectively made of three and two cells alternatively fed one week and rested for two or one week(s) respectively. In the AZOE-NP® process, the levels of water-saturation in the filter-cells was adjustable to allow nitrification in the upper, unsaturated zone, and denitrification in the lower, saturated zone.

The major difference between the two selected plants was in their number of years of operation. Vercia plant (VER) was started in 2004 as the first AZOE-NP® plant put in operation, whereas Cormatin (COR) was started in 2015.



[Figure III.A4.1] Simplified diagram of AZOE-NP® process in the selected French VFCW plants (adapted from Kim et al., 2013). The numbers show the successive stages of the treatment line: [1] gridding/sieving; [2] aerobic biological trickling filter; [3] FeCl_3 injection, and [4] first stage filter cells. The letters show the locations of the sampling spots, as explained in Table III.A4.1.

III.3.A4.2.2. Sampling and samples preparation

Inflow suspended solids, denoted SS_i , were collected from the inlet wastewater of each plant (spot (A) in Figure III.A4.1) and also at different stages along the process line in COR as shown in Figure III.A4.1. This was not technically feasible in VER plant. Suspended solids denoted SS_{TF} were collected from the outlet of the trickling filter (spot B), and solids $\text{SS}_{\text{TF-Fe}}$ were collected from the wastewater spread at the surface of the first-stage filters (i.e. after FeCl_3 injection, spot C in Figure III.A4.1). Large volumes of suspensions were sieved to recover the suspended solids. The concentrated sieved suspensions were then poured into analytical-grade plastic flasks and the sieves washed with a small volume of the solution of origin in order to recover the totality of the sieved particles. The flasks were then taken to the laboratory where the suspensions were centrifuged and filtered at $0.45\ \mu\text{m}$ on cellulose acetate filters.

Sludge deposits (SD) were sampled from the surface sludge layer of the first-stage filter cells of each plant (D in Figure III.A4.1). The whole depth of the sludge layers was sampled from about ten spots randomly distributed over the surface of the filter cells. Samples from each spot were treated onsite to extract manually reeds' rhizomes and gravels, and finally mixed together to constitute the overall sample representative of the whole surface layer of the considered plant. Table III.A4.1 summarizes the different types of samples taken from each plant.

All samples were brought to the laboratory within a maximum of 4 h. An aliquot of each sample was directly analyzed to determine humidity by drying at 105 °C until constant mass.

Table III.A4.1: Origins of the samples from VER and COR treatment plants

VFCW plants	Samples' references			
	SS _i	SS _{TF}	SS _{TF-Fe}	SD
VER	A			D
COR	A	B	C	D

III.3.A4.2.3. General characterization of organic matter

The particulate organic matter of the suspended solids and sludge deposits samples was firstly characterized with respect to general properties, namely its reactivity to thermal oxidative treatment and its extractability into aqueous solutions.

Thermogravimetric and differential scanning calorimetry (TGA / DSC)

Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using a METTLER TOLEDO TGA analyzer whose temperature precision was ± 0.5 °C and microbalance sensitivity less than ± 0.1 mg. A dry mass of 20 mg of each sample was heated from 35 °C to 900 °C at a rate of 10 °C/min, under a flow of air of 50 mL per minute. The analyses were done in duplicates and several blank experiments were carried under the same conditions as the assays but without any sample. The mass loss due to thermal degradation of the sample was recorded as a function of the temperature, and the corresponding derivative curve plotted (differential thermogravimetry, DTG). Heat fluxes were also recorded during the process by differential scanning calorimetry (DSC).

Organic matter contents (OM) of samples were obtained by measuring the mass loss of the samples in the temperature range between 200 and 600 °C corresponding to the thermal degradation of organic matter from natural origins (Som et al., 2009).

Organic matter extractability

A fractionation method was used to assess the extractability of the particulate organic matter from the different samples. The method consisted in successive extractions of organic constituents into aqueous solutions of different natures. It was adapted from the protocol proposed by Jimenez et al. (2015). A dry mass of 0.5 g of each solid sample prepared as detailed above was treated according to the following steps:

- ✚ Step 1: 4 extractions of 15 min with 30 mL of a 10 mM CaCl₂ aqueous solution,
- ✚ Step 2: 4 extractions of 15 min with 30 mL of 10 mM NaCl + 10 mM NaOH aqueous solution,

- ✎ Step 3: 4 extractions of 4 h with 30 mL of 1 M NaOH aqueous solution, under N₂ atmosphere
- ✎ Step 4: 2 extractions of 3 h with 25 mL of a 72% w/w H₂SO₄ aqueous solution.

All samples were treated in duplicates. Extractions were carried out in an orbital shaker at room temperature. Following each sequence of extraction, the solids were separated from the solutions by 15 min of centrifugation at 10000 g and 4 °C. For each sample and replicate, the supernatants obtained from each step of the protocol were filtered at 0.45 µm on cellulose acetate filters and analyzed for dissolved organic carbon, using a total organic carbon analyzer (TOC-Vcph, Shimadzu, Kyoto, Japan) with the method of catalytic combustion.

The organic fractions thereby collected were referenced to as soluble organic matter (SPOM, step 1), readily extractable organic matter (REOM, step 2), slowly extractable organic matter (SEOM, step 3) and hardly extractable organic matter (HEOM, step 4), respectively. Dissolved organic carbon concentrations in the extracts was indicative of POM sensitivity to hydrolysis, and hence provided information on the stability of its structure.

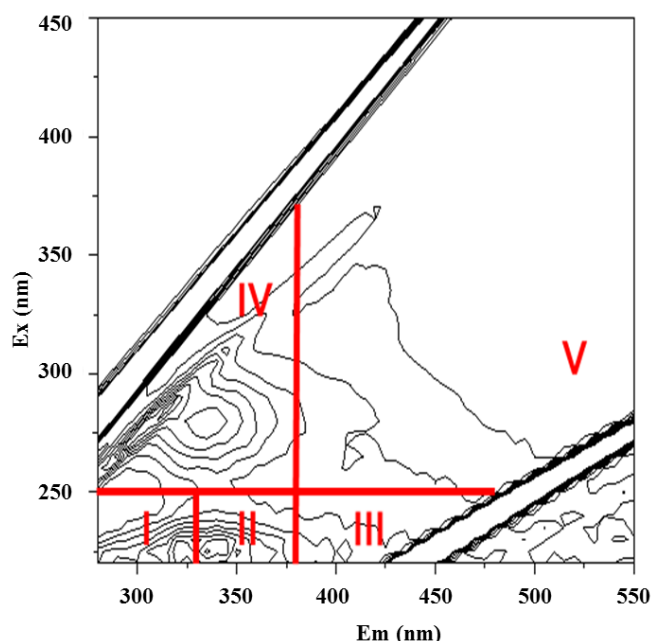
III.3.A4.2.4. Molecular analyses of organic constituents

3D Fluorescence EEM spectroscopy

Each extract obtained from the fractionation of inflow suspended solids SS_i and sludge deposits SD from both plants were analyzed by 3D Fluorescence Excitation Emission Matrix (EEM) spectroscopy. Analyzes were done using a Hitachi F-7000 fluorescence spectrometer operated at room temperature. The slit widths were set to 5 nm for the excitation and emission monochromators, and the scan speed was set to 12,000 nm/min. EEM spectra were gathered with the subsequent scanning emission spectra (Em) from 200 to 500 nm at 5 nm increments by varying the excitation wavelength (Ex) from 200 to 450 nm at 5 nm increments. Filtered aqueous solutions obtained from the sequential fractionation protocol described above were diluted with deionized water to a TOC concentration of ca. 5 mg/L before EEM spectroscopy analyses. All samples were analyzed in triplicates. Blank spectra were obtained by analyzing de-ionized water, and subtracted from the samples spectra.

Resulting spectra were usually exploited by considering five or more regions with specific excitation and emission wavelength boundaries considered representative of different categories of organic constituents as illustrated in Figure III.A4.2 (Chen et al., 2003; He et al., 2011; Jimenez et al., 2014). Regions I and II were associated to various amino acids (notably aromatic amino-acids such as tyrosine) and peptides, region IV to proteins-like substances and small size compounds such as microbial metabolites. Regions III and V were reported to be related respectively to complex aromatic phenolic acids such as ligno-cellulosic complexes, fulvic-like acids or similar compounds, and

humic-like acids or related compounds (complex poly-aromatic acids of high molecular size).



[Figure III.A4.2] Illustration of the regions defined to exploit 3D EEM fluorescence spectra with associated types of organic constituents (after Chen et al., 2003; He et al., 2011; Jimenez et al., 2014). Regions I and II correspond to aromatic amino-acids, peptides and related compounds; Region III to fulvic-like acids; Region IV to low-molecular size compounds such as microbial metabolites, proteins and related compounds, and Region V corresponds to lignocellulosic and humic-like acids.

Infrared spectroscopy

Fourier Transform InfraRed (FTIR) spectrometry was used to probe the functional groups related to the organic matter present in samples. FTIR spectra were collected from dry powder samples using a Thermo Nicolet 6700 spectrometer equipped with Germanium attenuated total reflection (ATR) and deuterated triglycine sulfate (DTGS) detectors. Each spectrum was obtained as the average of 128 scans in the range of 400 - 4000 cm^{-1} with a spectral resolution of 2 cm^{-1} .

Isotopic analyses

$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios were analyzed simultaneously using a Thermo Flash EA-1112 Elemental Analyzer. And for $^2\text{H}/^1\text{H}$ isotope ratio, a Thermo Finnigan TC/EA High Temperature Conversion Elemental analyzer (TC/EA) was used. These analyzers were connected to a Delta V Plus Isotope-Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS) via a ConFlo IV interface (all Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany). All analyses were duplicated. For the measurements of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios, about 1 mg of sample was deposited into tin capsules and placed in the combustion unit set at 950 °C and circulated with a flow of helium at 90 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ spiked with di-oxygen. Particulate

carbon and nitrogen were thereby transformed into CO₂ and NO_x respectively, and carried by the vector gas flow, firstly through a copper reduction furnace set at 650 °C where nitrogen was reduced into N₂ and excess di-oxygen was trapped, secondly through a water trap containing anhydrous magnesium perchlorate. N₂ and CO₂ were then separated using a gas chromatographic column.

N isotopes were detected from N₂ gas using the signals collected at masses 28, 29 and 30. C isotopes were measured in CO₂ gas using signals collected at masses 44, 45 and 46.

¹⁵N/¹⁴N and ¹³C/¹²C isotopic ratios were expressed in delta unit with respect to international standards according to the following formula shown for ¹³C/¹²C ratio:

$$\delta (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) = \left[\frac{R (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{R (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right]$$

The considered standards were Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB calcium carbonate) and atmospheric N₂ for δ¹³C and δ¹⁵N analyses, respectively. Reference standards IAEA CH-7 polyethylene foil (δ¹³C = -31.82‰) and USGS 40 L Glutamic acid (δ¹³C = -26.39‰, δ¹⁵N = -4.56‰) supplied by the International Atomic Energy Agency (IAEA, Vienna, Austria) were regularly analyzed as controls. L Valine (δ¹⁵N = -4.56‰) was also used as an additional standard. Uncertainties on δ¹³C and δ¹⁵N measurements were estimated to less than 0.3‰.

For the measurement of ²H/¹H isotope ratio, a mass of 200 to 400 µg of dry powder sample was introduced into the pyrolysis unit set at 1450 °C, leading to H₂ gas formation. This unit consisted in an internal glassy carbon tube partly filled with black carbon granules incorporated into an external alumina tube and circulated with helium at a flow of 80 mL.min⁻¹. δ²H ratios were expressed in Delta unit with respect to Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) considered as the international standard. IAEA CH-7 polyethylene foil (δ²H = -100.3 ‰) was analyzed as a standard every eight samples to control the efficiency of the pyrolytic conversion. Uncertainties on δ²H measurements were estimated to less than 5 ‰.

III.3.A4.3. Results and discussion

III.3.A4.3.1. Thermal analyses

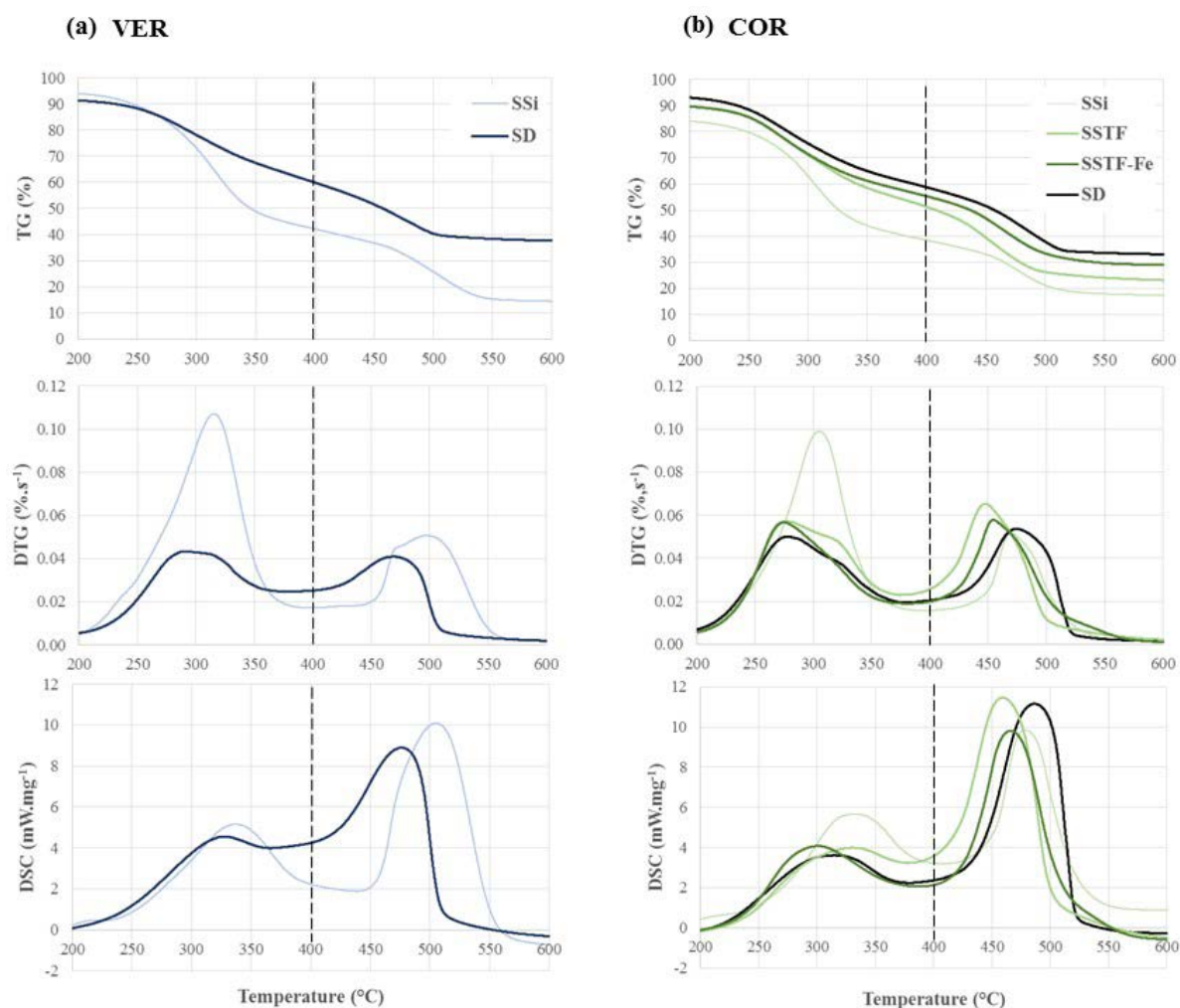
Figure III.A4.3 shows the DTG and DSC profiles obtained from the analyses of inflow suspended solids (SS_i) and surface sludge deposits (SD) sampled from the selected plants. Although the assays were monitored from room temperature to 900°C, the graphs

were represented only between 200° and 600°C, which is known as the range of temperatures inducing thermal degradation of organic polymers of natural origins (Torres-Climent et al., 2015). Data recorded below 200°C and above 600°C were not shown because they induced respectively water evaporation and thermal degradation of mineral phases, which were considered not significant in this study.

Organic matter contents

OM contents calculated from the results in Figure III.A4.3 are shown in Table III.A4.2. OM contents as high as 86.1 ± 0.2 and 75.8 ± 0.5 % w/w of dry matter were measured in the inflow suspended solids in VER and COR plants respectively, confirming data from previous analyses of the same samples (Kim et al., 2013b). Much lower OM contents were measured in the surface sludge deposits (59.7 ± 0.4 and 65.2 ± 0.2 % w/w of DM in VER and COR respectively), indicating that the initial organic matter of the SS_i was mineralized and/or hydrolyzed into soluble compounds through the treatment chain (Kim et al., 2015b). Since the decrease of OM contents from SS_i to SD was stronger in the 11-year old VER plant (-26.4% w/w of DM) than in the very young COR plant (-10.6% w/w of DM), it was concluded that these phenomena continued within the sludge layer over the years of operation of the plants. The sequential feeding pattern of the filters probably installed favorable conditions for microbial aerobic activities due to the good aeration provided by wastewater percolation.

In VER plant, it was not technically possible to sample SS_{TF} and SS_{TF-Fe}, but the analysis of SS collected from COR plant at the outlet of the trickling filter (SS_{TF}) and after FeCl₃ injection (SS_{TF-Fe}) revealed intermediate OM contents of 74.4 ± 0.3 % w/w of DM and 67.2 ± 2.4 % w/w of DM, respectively (Figure III.A4.3 and Table III.A4.2), indicating a gradual degradation of OM along the treatment chain.



[Figure III.A4.3] Mass loss (top), DTG (middle) and DSC (bottom) profiles for the suspended solids and sludge deposits from (a) VER plant and (b) COR plant.

Reactivity to oxidative thermal treatment

The graphs shown in Figure III.A4.3 revealed for all samples DTG and DSC profiles with two peaks corresponding to the oxidative thermal degradation of two major groups of biopolymers in the samples. The first major peak was observed at temperatures between 200 and 400°C with a maximum between 275 and 315 °C corresponding to the point of inflexion of the respective mass loss curves. This peak was attributed to the thermal degradation of organic compounds of low to medium chemical stability, such as carbohydrates, aliphatic alcohols, lipids, amino acids etc., whose thermal reactivity may be considered as an indicator of their relatively good biodegradability (Chen et al., 2015; Fernandez et al., 2012; Gomez et al., 2007; Som et al., 2009; Zahra El Ouaquoudi et al., 2015). The second peak was observed at a temperature range of 450 to 600 °C with a maximum between 450 and 500°C. It was attributed to the thermal degradation of more stable organic matter, potentially recalcitrant to biodegradation, such as lignocellulosic complexes, humic and fulvic compounds, etc. (Chen et al., 2015; Cuypers et al., 2002; Melis & Castaldi, 2004; Torres-Climent et al., 2015; Zahra El Ouaquoudi et al., 2015).

Previous studies reported that thermal stability was well correlated to recalcitrance to biodegradation (Bayard et al., 2005). R_{TGA} index was proposed as an indicator of the thermal stability of the organic matter, defined as the ratio of the mass loss recorded between 400 and 600 °C (m_{Exo2} , peak2) to that recorded between 200 and 400°C (m_{Exo1} , peak 1). For example, compost is considered mature when R_{TGA} reaches 0.8, while below 0.8 the humification process is considered incomplete (Som et al., 2009). Table III.A4.2 gathers the values of R_{TGA} index calculated for all the samples analyzed here. For both plants (VER and COR), it can be seen that R_{TGA} index was around 0.4 in the inflow wastewater suspended solids (SS_i) and 0.8 in surface sludge deposit (SD). Indeed, the DTG profile of inflow suspended solids (SS_i) were characterized by a first peak with a higher surface area than the second one, whereas surface deposit samples showed a profile with two peaks of similar surfaces. It was concluded that the suspended solids collected from the inflow wastewaters contained a predominant proportion of thermally reactive, potentially biodegradable compounds whereas the sludge deposits collected from the surface sludge layer contained roughly an equivalent proportion of thermally-reactive, potentially biodegradable (first peak) and thermally-stable, potentially recalcitrant (second peak) compounds. Using a similar approach, Cuypers et al. (2002) also reported that the DTG profile of samples containing highly humified, poorly biodegradable, organic matter would exhibit a small peak at temperatures around 300°C and a bigger one at higher temperatures around 500°C.

The DSC profiles showed that the thermal degradation processes were exothermic since the mass losses in the TG profiles were associated to positive peaks in the DSC profiles corresponding to heat releases. Figure III.A4.3 revealed that in all samples, the surface area ratio of the first peak in DSC profile over the first peak in DTG profile, was much smaller than for the second peaks. The thermal degradation of the organic matter associated to the first peak was therefore much less exothermic than the degradation of the constituents associated to the second peak. This observation indicated that the first peak corresponded to oxygenated organic compounds whereas the constituents associated to the second peak contained more C-C and C-H bonds. Other authors have reported that in biomass samples, the first peak was associated to hemicelluloses and cellulose, rich in hydroxyl groups, whereas the second peak corresponded to polymers with higher C and H contents such as humic-like substances, lignin and lignocellulosic complexes (Magdziarz & Wilk, 2013)

Table III.A4.2: Organic matter (OM) contents (expressed in % w/w of dry matter) in suspended solids and sludge deposit samples, and R_{TGA} index values calculated from the mass losses (expressed in g of dry matter) measured in thermal analyses from 200 to 400°C (m_{Exo1}) and 400 to 600°C (m_{Exo2})

VFCW plants	Inflow suspended solids (SS_i)				SS from TF outlet (SS_{TF})				SS after FeCl3 injection (SS_{TF-Fe})				Surface sludge deposits (SD)			
	OM	m_{Exo1}	m_{Exo2}	R_{TGA}	OM	m_{Exo1}	m_{Exo2}	R_{TGA}	OM	m_{Exo1}	m_{Exo2}	R_{TGA}	OM	m_{Exo1}	m_{Exo2}	R_{TGA}
VER	86.1	13.0	4.7	0.36									59.7	7.0	5.3	0.76
COR	75.8	9.6	4.2	0.43	74.4	7.4	6.4	0.87	67.2	8.3	5.2	0.85	65.2	7.1	5.6	0.79

DTG profiles of the suspended solids sampled along the treatment chain in COR plant (SS_{TF} and SS_{TF-Fe} respectively) were also characterized by two peaks of similar surfaces as in SD sample (Fig. 3). The first peaks (corresponding to the most reactive, oxygenated compounds) in SS_{TF} and SS_{TF-Fe} DTG curves were very close to each other (both in surface and temperature) and also similar to that of SD sample. Their surface areas were however much smaller than that of the first peak in SS_i sample. Table 2 showed that R_{TGA} index increased from 0.43 in the inflow suspended solids to 0.87 in the suspended solids at the outlet of the trickling filter (SS_{TF}). It then varied very slightly in the following stages (0.85 and 0.79). These observations revealed the major role of the aerobic trickling filter in the hydrolysis and mineralization of the readily biodegradable particulate organic matter.

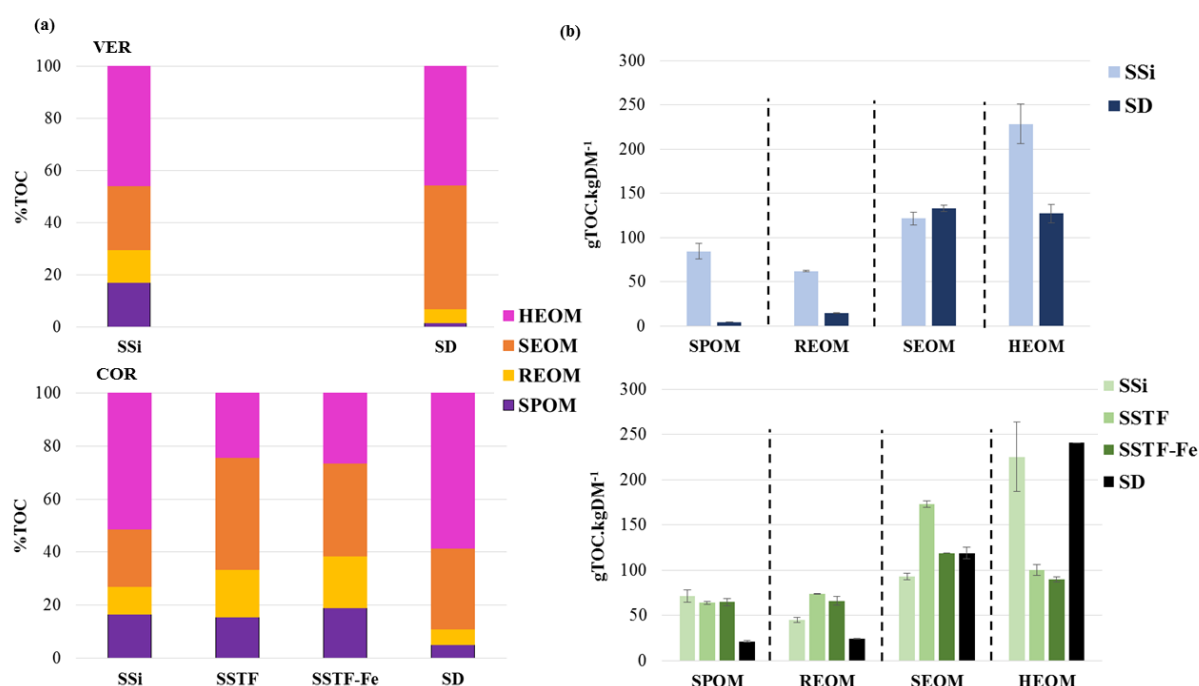
III.3.A4.3.2. 3D fluorescence EEM spectroscopy of POM extracts

POM fractionation

Results of POM fractionation are shown in Figure III.A4.4. It was firstly observed that the fractionation of inflow suspended solids SS_i from the two plants revealed very similar results (Figure III.A4.4.a), indicating that the particulate organic matter in the inflow wastewater was of similar composition in both plants. The sludge deposits SD also revealed very similar profiles in the two plants, indicating that the overall treatment line induced very similar transformations of particulate organic matter (POM) from its initial state in inflow suspended solids to its state in sludge deposits SD. The major modification was a decrease in the “soluble” and “readily extractable” fractions SPOM and REOM. This decrease was observable in each plant both in terms of the proportions of the fractions in the overall POM (Figure III.A4.4.a) and with respect to their masses per unit mass of dry matter (Figure III.A4.4.b). These fractions were probably associated with the first peak in the DTG/DSC curves of Fig. 3. Due to their relatively good biodegradability and extractability, their organic constituents were probably hydrolyzed, mineralized and/or leached out from the POM once accumulated in the form of SD at the surface of the VFCW filter cells.

The mass of “hardly extractable fraction” HEOM was also found to decrease, particularly in VER plant (Fig. 4b), but proportionally less than SPOM and REOM fractions. Consequently, the proportion of HEOM fraction in the overall POM was found to remain similar in SS_i and SD samples. In COR plant, the proportion and mass of HEOM fraction was reduced by the trickling filter (TF) whereas SEOM and REOM fractions were increased. These results confirmed the strong role of the trickling filter in the treatment. They were attributed to the combination of several coupled processes which affected simultaneously all the fractions. The detachment of microbial biofilm fragments from the TF explained in part the increase in SEOM fraction. The hydrolytic and oxidative activities of the TF induced the decrease of HEOM fraction by hydrolysis, and the resulting increase

of REOM fraction. The solubilized compounds thus formed were then probably biodegraded and/or leached out from the SD within the surface sludge layer, explaining the decrease of SPOM and REOM fractions in SD as compared to SS samples. Finally, the increase of HEOM fraction between SS_{TF-Fe} and SD samples, observed in terms of both its proportion and mass, was attributed to ageing processes of SD POM within the surface sludge layer, such as (i) the mineralization and leaching of SPOM and REOM fractions, and (ii) the progressive transformation of residual organic matter into more stable and less extractable compounds (Grasset et al., 2017; Lutzow et al., 2006; Merritt K.A. & M.S., 2003; Molle et al., 2005).



[Figure III.A4.4] Fractionation of particulate organic matter (POM) according to the extractability of its constituents in the Suspended Solids (SS) and Sludge Deposits (SD) from VER (top) and COR (bottom) French VFCW plants. Results are expressed in (a) % w/w of cumulated extracted organic matter, and (b) in g of TOC per g of DM.

3D Fluorescence EEM spectroscopy of POM extracts

All the aqueous extracts obtained from the fractionation steps discussed above were analyzed by 3D fluorescence EEM spectroscopy. The spectra collected from SPOM, REOM and HEOM extracts were found to be very similar to each other regardless of the nature of the samples they were obtained from. Therefore, to simplify the presentation, only a selection of the spectra are shown here. The other spectra are shown as supplementary material (Annexe IV).

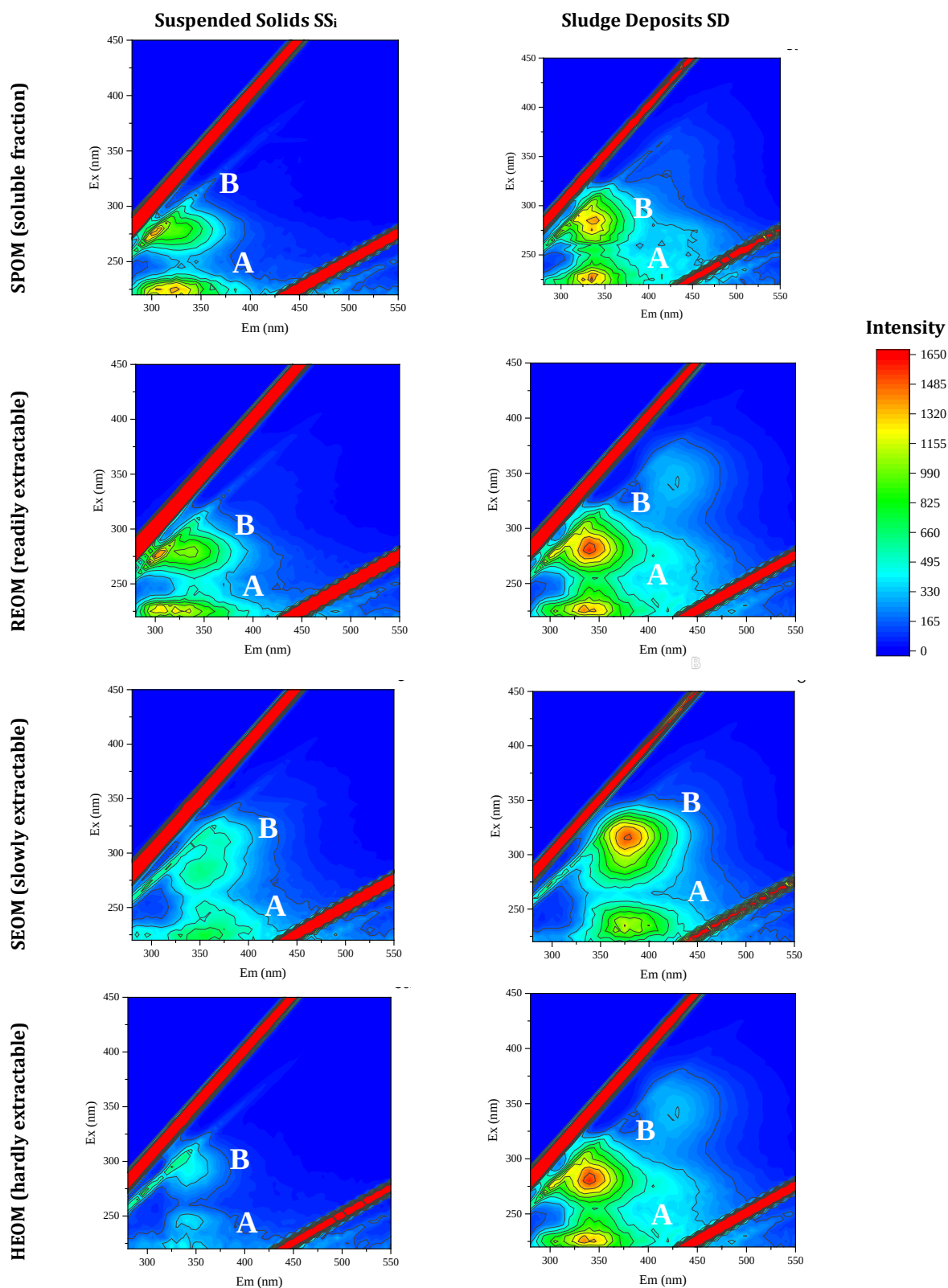
To illustrate the results here, all the spectra obtained from all extracts of VER samples are shown in Figure III.A4.5. The spectra were all characterized by two major peaks located in regions I and/or II (peak A) and in region IV (peak B), revealing the presence of various organic constituents such as aromatic amino-acids or peptides and

other low-molecular size compounds such as microbial metabolites, proteins and other biopolymers (Figure III.A4.2).

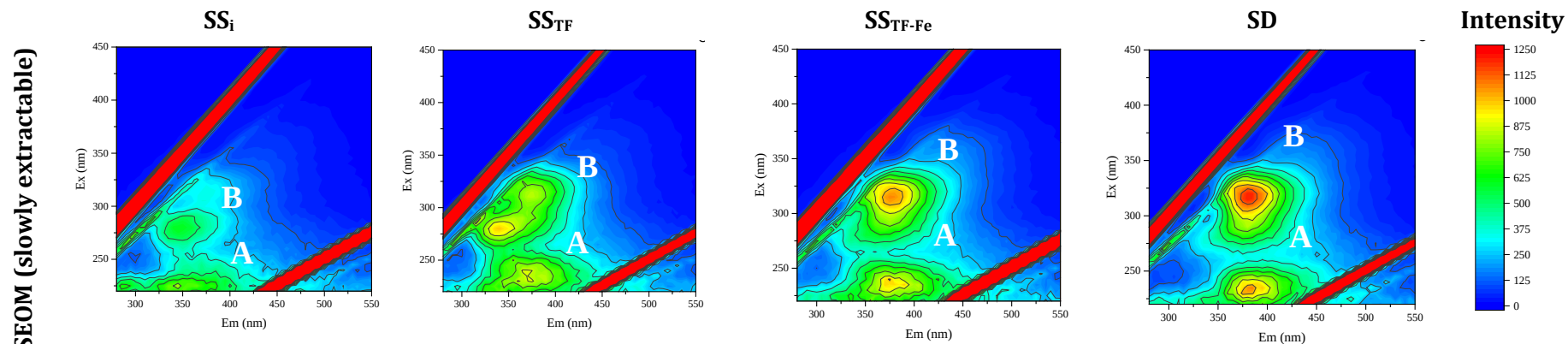
Unlike SPOM, REOM and HEOM extracts, the spectra collected from SEOM extract revealed significant differences in the position and intensities of peaks A and B according to the origin of the samples as shown in Figure III.A4.5.c for VER plant and Figure III.A4.6 for COR. In this fraction, peak A was located in regions I and II in SS_i samples, whereas with SD samples it was characterized by an Ex/Em wavelength pair of 284/383 nm positioned in region III. Different molecular compounds derived from lignin and other degraded plant materials have been reported to contribute to the fluorescence of fulvic-like substances in region III (Marhuenda-Egea et al., 2007). Peak B in SEOM extracts from SS_i samples fell in region IV whereas in SD extracts, peak B exhibited an Ex/Em wavelength pair of 317/380 nm, associated to region V and revealing the presence of humic-like substances and lignocellulosic complex structures (Figure III.A4.2)(Lachassagne, 2015a; Lu et al., 2015; Wei et al., 2016). These results therefore revealed that the organic compounds extracted in SEOM fraction were generally more complex and humified in the sludge deposits than in the inflow suspended solids, suggesting a process of transformation of the low molecular weight organic constituents of inflow suspended solids into more complex, humified substances in sludge deposits (Birdwell & Engel, 2010).

These evolutions were observed in a similar manner in VER (Figure III.A4.5) and COR (Figure III.A4.6) plants, suggesting that the age of the sludge deposits, beyond six months which was the age of COR plant when the samples were taken, did not significantly affect the degree of humification of their organic matter. It was concluded that shorter than one year of operation was sufficient to reach a state of relative equilibrium in the composition of the POM in the sludge deposits.

The comparison of SEOM extracts spectra in the suspended solids collected at different stages of the treatment chain in COR plant (Figure III.A4.6) showed that the observed evolutions were predominantly induced by the stage of trickling filter. Then the evolution continued after FeCl₃ injection. Since it was shown above (Figure III.A4.b) that FeCl₃ injection specifically reduced SEOM content, this observation may be attributed to the oxidation by Fe (III) of reactive organic compounds and the associated proportional increase of humic- and fulvic-like substances, or the formation of complex structures from more simple compounds in SEOM fraction due to the coagulating effect of FeCl₃. Additionally, the increase of peak B intensity between SS_{TF-Fe} and SD samples provided further evidence of the ageing of organic matter resulting in a higher degree of humification within the sludge deposits (Lv et al., 2013).



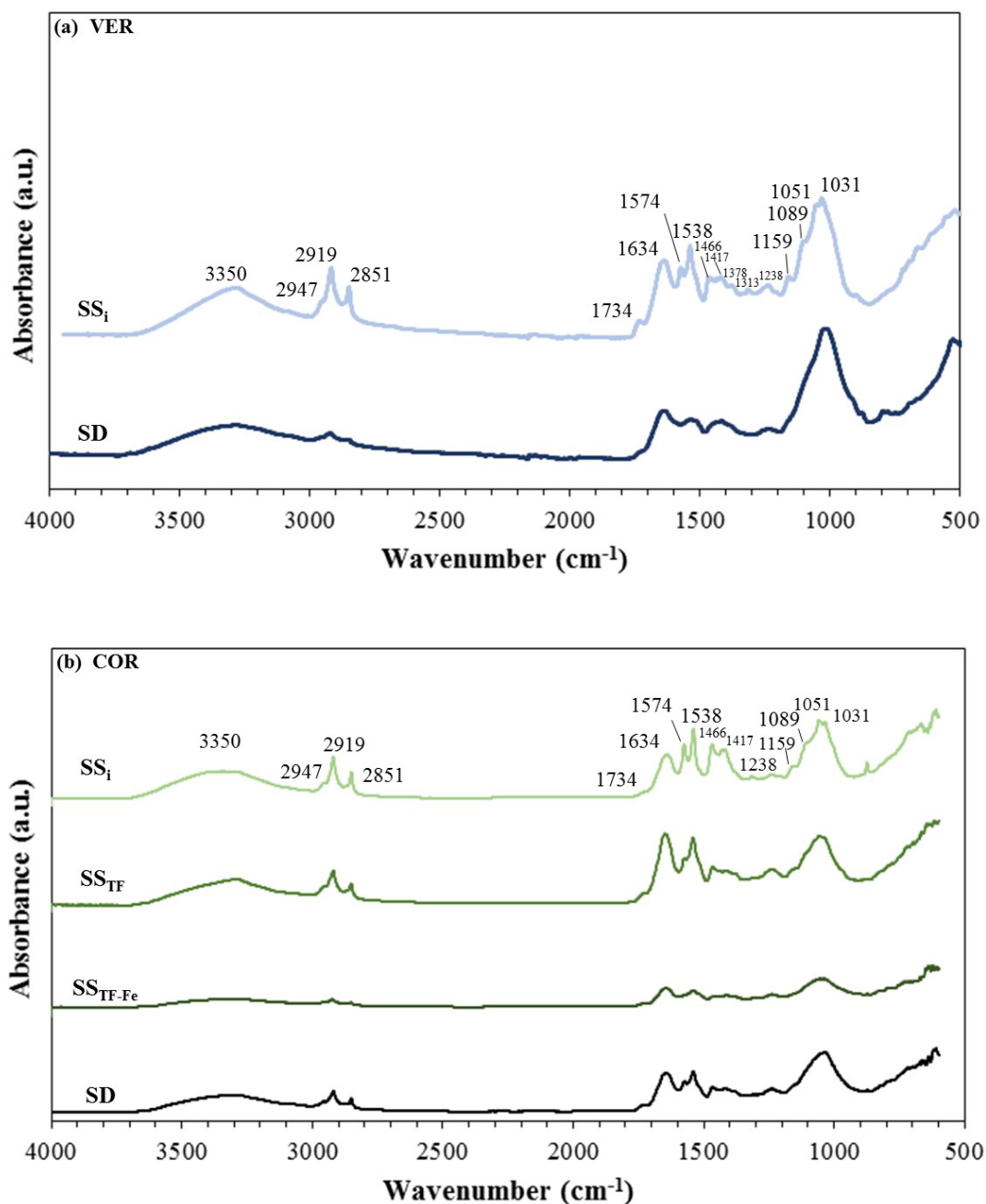
[Figure III.A4.5] 3D EEM fluorescence spectra collected from aqueous fractions of particulate organic matter (from top to bottom: (a) SPOM, (b) REOM, (c) SEOM and (d) HEOM fractions) extracted from inflow suspended solids (SSi, left) and sludge deposits (SD, right) sampled from VER plant.



[Figure III.A4.6] 3D EEM fluorescence spectra collected by analyzing the SEOM aqueous extracts obtained from COR's samples (from left to right: (i) inflow suspended solids (SS_i), (ii) suspended solids from trickling filter outlet (SS_{TF}) and (iii) after $FeCl_3$ injection (SS_{TF-Fe}), and sludge deposits (SD)).

III.3.A4.3.3. FTIR analyses

The FTIR spectra obtained by analyzing the inflow suspended solids and sludge deposits from each plant are shown in Figure III.A4.7. The figure also shows the spectra collected from the suspended solids sampled at different stages of the treatment chain in COR plant.



[Figure III.A4.7] FTIR spectra collected from (a) inflow suspended solids (SS_i) and sludge deposit (SD) from VER plant, and (b) inflow suspended solids (SS_i), suspended solids at the outlet of the biological trickling filter (SS_{TF}), suspended solids after FeCl₃ injection (SS_{TF-Fe}), and sludge deposit (SD) from COR plant.

It can be seen that the spectra obtained from both plants respectively for SS_i and SD showed relatively similar signatures, confirming that the composition of POM in wastewater suspended solids on the one hand, and in sludge deposits of 1 year (COR) and above (VER) on the other hand was very close regardless of the plant of origin as discussed above.

The FTIR spectra of SS_i exhibited a broad intense band with a maximum at 3350 cm⁻¹ which is usually associated to the stretching vibration of bonded and non-bonded hydroxyl groups (ν_{OH}) (Haberhauer et al., 1998). This functional group can be found in mineral hydroxides and oxyhydroxides, and in organic compounds (Laurent et al., 2009) such as cellulose (Cocozza et al., 2003), phenols and carboxylic groups (Lv et al., 2013). The presence of water also impacts this band (Ouatmane et al., 2000; Simkovic et al., 2008). Bands between 2950 and 2800 cm⁻¹ were associated to stretching vibrations of aliphatic methyl and methylene groups (ν_{CH_2}) (Ellerbrock et al., 2005; Smidt & Lechner, 2005), with the stretching vibration of anti-symmetric CH₂ group at 2919 cm⁻¹ and the stretching vibration of the symmetric CH₂ group at 2851 cm⁻¹. These bands correspond to organic compounds (Laurent et al., 2009) such as hydrocarbons, lipids and related compounds (Cocozza et al., 2003; Niemeyer et al., 1992).

The presence of organic compounds is also visible in the range between 1800 and 1200 cm⁻¹. The band at 1734 cm⁻¹ correspond to C=O stretching ($\nu_{C=O}$) (Kim & Yu, 2005), representative of carboxylic acids and aromatic esters (Haberhauer et al., 1998; Laurent et al., 2009; Niemeyer et al., 1992). The broad band at 1634 cm⁻¹ may be assigned to asymmetric stretching of C=O ($\nu_{C=O}$) in carboxylates and aromatic structures (Ellerbrock & Kaiser, 2005; Li et al., 2011; Romero et al., 2007). Water OH bending vibration, often observed in inorganic compounds at 1630 cm⁻¹, may also contribute (Gautier et al., 2009). The band at 1574 cm⁻¹ may be attributed to C=O stretching vibrations ($\nu_{C=O}$) in ketones and quinones (Kim & Yu, 2005). At 1538 cm⁻¹, the stretching and deformation vibration of N-H plane (amide II) (ν_{N-H} ; δ_{N-H}) may be related to the presence of proteins (Ibarra et al., 1996; Laurent et al., 2009; Zaccheo et al., 2002). The bands at 1468 cm⁻¹ and 1419 cm⁻¹ may be assigned to C-H deformation of aliphatic compounds (δ_{C-H}) (Kim & Yu, 2005). The band at 1378 cm⁻¹ and 1313 cm⁻¹ correspond to the angular distortion of CH bond in methyl esters and C-N stretching, in aromatic primary and secondary amines (ν_{C-N}) (Lv et al., 2013), respectively.

The band at 1238 cm⁻¹ corresponds to the deformation vibration of C = O ($\delta_{C=O}$) and/or the stretching vibration of O-H (δ_{O-H}), characteristics of carboxylic acids and phenol (Laurent et al., 2009). The bands between 1180 and 900 cm⁻¹ may be related to Si-O stretching in mineral phases (Haberhauer et al., 2000; Jouraiphy et al., 2005), but C-O stretching of polysaccharide-like substances (Fernandez et al., 2012), carbohydrate, aromatic ethers (Jouraiphy et al., 2005; Laurent et al., 2009) and alcoholic compounds (Kim & Yu, 2005) may also contribute.

Figure III.A4.7 showed that in both plants, the intensities of the bands at 2919 cm⁻¹, 2851 cm⁻¹ (ν_{CH_2}), 1574 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$), 1538 cm⁻¹ (ν_{N-H} ; δ_{N-H}), 1466 cm⁻¹ (δ_{C-H}), 1313 cm⁻¹ (ν_{C-N}) and, to a smaller extent 1417 cm⁻¹ (δ_{C-H}), were larger in SS_i than in SD spectra. This

result was related to the hydrolysis and mineralization of POM along the treatment chain. Ageing of sludge deposits within the sludge layer was also confirmed since these bands were of smaller intensities in SD samples from the younger plant COR as compared to the older one VER.

Unlike these bands, those at 1634 cm^{-1} and 1238 cm^{-1} , respectively assigned to asymmetric stretching of $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) in carboxylates and aromatic structures and deformation vibration of $\text{C}=\text{O}$ ($\delta_{\text{C}=\text{O}}$) or stretching vibration of $\text{O}-\text{H}$ ($\delta_{\text{O}-\text{H}}$), were found similar or even slightly larger in SD than SS_i in both plants. These bands typically reveal the presence of humic substances (El Fels et al., 2014; Lv et al., 2013; Pajączkowska et al., 2003) thereby confirming the phenomenon of POM humification already revealed by 3D fluorescence analyses (Figs 5c and 6).

A slight decrease of the bands at 1574 , 1466 , 1417 cm^{-1} was observed at the trickling filter stage (SS_{TF} samples) in COR plant, indicating a reduction of the contents in quinone, ketone, and aliphatic compounds respectively. This finding was consistent with the results from previous analysis which already showed the major effects of the trickling filter. Conversely, a slight relative increase of the bands at 1634 cm^{-1} and 1238 cm^{-1} was observed at the trickling filter stage, confirming the effect of the trickling filter in the formation of carboxylic acids and therefore in the aerobic mineralization of POM discussed above. After FeCl_3 injection ($\text{SS}_{\text{TF-Fe}}$ samples), a strong decrease in the intensity of the band at 1538 cm^{-1} was observed, revealing a decrease in $\text{N}-\text{H}$ groups notably present in amino-acids, peptides and proteins.

III.3.A4.3.4. Isotopic analyses

The average values of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^2\text{H}$ isotopic ratios measured in the different samples are gathered in Figure III.A4.8. It can firstly be seen that the suspended solids on the one hand and the sludge deposits on the other hand revealed very close isotopic compositions regardless of the plant of origin, as already discussed above with respect to the other parameters.

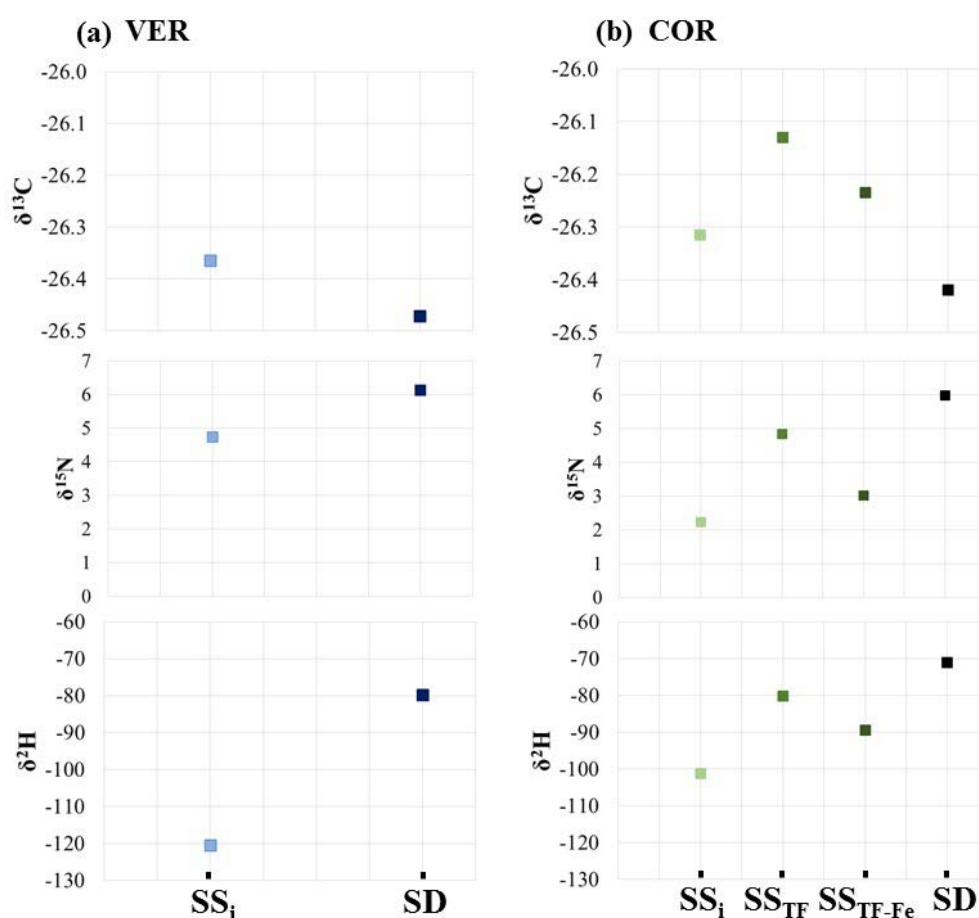
In both treatment plants, $\delta^{13}\text{C}$ values were also found to be the same in SS_i and SD samples. The recorded values ranged between -26.5‰ and -26.3‰ which is the typical range recorded in natural OM derived from C_3 photosynthetic pathway (Fernandez et al., 2003). This parameter was therefore not identified here as a good indicator of the evolution of POM in the investigated system.

$\delta^{15}\text{N}$ ratio was found to be more relevant than $\delta^{13}\text{C}$ as an indicator of POM evolution. $\delta^{15}\text{N}$ ratio was found to be higher in SD samples ($6.10 \pm 0.31\text{‰}$ and $5.98 \pm 0.46\text{‰}$ in VER and COR treatment plants, respectively) than in SS_i ($4.8 \pm 0.3\text{‰}$ and $2.2 \pm 0.3\text{‰}$ in VER and COR, respectively). This finding was related to the microbial processes of hydrolysis and mineralization of POM. Due to their lower energy, the $\text{C}-^{14}\text{N}$ bonds were lysed preferentially in the microbial catabolism as compared to $\text{C}-^{15}\text{N}$ bonds, resulting in a progressive enrichment of the heavy isotope ^{15}N within the residual POM (De Clercq et

al., 2015; Novak et al., 2014). This observation was already reported in several natural media such as forest soils (Hobbie & Ouimette, 2009; Novak et al., 1996).

$\delta^2\text{H}$ ratio was also found to be higher (less negative) in SD samples ($-80 \pm 9\text{‰}$ and $-71 \pm 7\text{‰}$ in VER and COR treatment plants, respectively) than in SS_i ($-121 \pm 13\text{‰}$ and $-101 \pm 11\text{‰}$ in VER and COR, respectively). The increase in $\delta^2\text{H}$ ratio in natural media was already observed by other authors and related to an increase in the stability and maturity of organic matter (Schimmelmann et al., 2006). The increase observed here was therefore considered to provide an additional evidence of the humification of POM, first along the treatment chain in parallel with the major mechanisms of hydrolysis and mineralization, and then, more notably, during the ageing of surface deposits within the surface sludge layer. $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^2\text{H}$ isotopic ratios were therefore identified as good indicators of POM evolutions in French VFCWs.

$\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^2\text{H}$ isotopic ratios measured in the samples taken along the treatment chain from COR treatment plant (SS_i , $\text{SS}_{\text{TF-Fe}}$, $\text{SS}_{\text{TF-Fe}}$ and SD samples, respectively) showed that the aerobic treatment on the biological trickling filter was the stage where the strongest changes were observed (Figure III.A4.8.b). The evolutions recorded in $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^2\text{H}$ isotopic ratios revealed the same patterns as observed with other analytical parameters reported above in the article, such as SEOM contents (Figure III.A4.4.b) and R_{TGA} index in Table III.A4.2.



[Figure III.A4.8] $\delta^{13}\text{C}$ (top), $\delta^{15}\text{N}$ (middle) and $\delta^2\text{H}$ (bottom) isotopic ratios measured in suspended solids samples and sludge deposits SD from (a) VER plant and (b) COR plant.

III.3.A4.4. Conclusion

The analytical approaches used in this study provided relevant information on the nature and evolutions of particulate organic matter (POM) in French vertical flow constructed wetlands (VFCWs) treating domestic wastewater. Thermal analyses revealed very clearly the distinct signature of inflow suspended solids (SS_i) as compared to samples taken from different stages along the treatment chain. POM in SS_i was found to contain a predominant proportion of reactive, relatively oxidized, biodegradable constituents while the other samples revealed equivalent proportions of reactive, biodegradable compounds and more stable constituents.

The strong role of the trickling filter stage in POM hydrolysis and mineralization was underlined by the observed reduction in the contents of the most reactive organic constituents. 3D fluorescence EEM analysis of POM's aqueous extract and to a smaller extent FTIR-revealed an evolution of the organic constituents from low-molecular reactive compounds to more complex and stable structures, such as humic-like substances, which contributes to the overall humification process. FeCl₃ addition was also shown by 3D fluorescence EEM spectroscopy and FTIR to affect the evolution of POM in the system due to its coagulating properties which was found to favor the humification process.

To our knowledge, the use of isotopic analyses was never reported to characterize organic matter in constructed wetlands systems. Although isotopic analyses of $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio did not provide relevant information, isotopic ratios $\delta^2\text{H}/^1\text{H}$ and $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ were found to be good indicators of biological processes in POM evolutions. The higher $\delta^2\text{H}/^1\text{H}$ ratio observed in the sludge deposits SD as compared to the inflow suspended solids SS_i was considered to confirm humification. The increase of $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ from SS_i to SD revealed the microbial processes of POM hydrolysis and mineralization because C-¹⁴N bounds were lysed preferentially to C-¹⁵N bounds due to their lower energy, resulting in a progressive enrichment of the heavy isotope ¹⁵N within the residual POM.

Overall, the analytical results also showed similarities in the nature and composition of the organic matter in the sludge deposits sampled from the very young plant (COR) and the old plant (VER). This observation suggested that ageing of SD POM within the surface sludge layer became less significant beyond six months of age.

The evolutions of POM may have various influences on the system performance. Hydrolysis of SD POM produces soluble organic constituents that are leached to the bottom of the 1st filter and to the second-stage filter, hence providing carbon to support denitrification. The effects the formation of humic-like substances is more controversial. It was reported to potentially lead to clogging due to pore blockage (Nguyen, 2000). However, a recent article reported that aggregation properties of humic-like substances allowed to increase micro and mesoporosities of the sludge deposits (observed by

Dynamic Vapor Sorption) through the formation of stable microaggregates, which would rather reduce the risks of clogging (Kania et al., 2018). Further studies are therefore needed to fully describe the coupled mechanisms of evolution and their effects.

Acknowledgements

The authors are grateful to SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation pour la REcherche) for funding this research project. They also acknowledge the contribution of the technical staff from the authors' institutes, more particularly Richard Poncet and Hervé Perier-Camby (INSA) for field sampling, and Anthony Anchisi (ISA) for isotopic analyses.

A RETENIR

Tout d'abord, les résultats ont montré que la matière organique particulaire des matières en suspension contenues dans les eaux usées en entrée de station est constituée majoritairement de composés très réactifs et facilement biodégradables, contrairement aux matières en suspension des effluents prélevés aux différentes étapes de la chaîne de traitement ainsi que les dépôts de boue en surface de filtre. En effet, l'utilisation d'outils analytiques variés a permis de mettre en évidence l'évolution de la matière organique particulaire entrante tout au long de la chaîne de traitement.

La mesure des taux de matière organique, ainsi que l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence la minéralisation de la matière organique particulaire. En parallèle, les processus d'humification de la matière ont été clairement mis en évidence par différentes analyses. L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré la présence plus importante de bandes caractéristiques de structures aromatiques au cours de la chaîne de traitement, suggérant l'apparition de composés plus stables en lien avec l'humification. L'analyse de fluorescence 3D a clairement montré une évolution de la matière organique particulaire de l'entrée de la station jusqu'au filtre, avec une dégradation et transformation des composés organiques facilement biodégradables (métabolites microbiens, protéines) contenus dans les matières en suspension entrantes en composés plus complexes et humifiés (substances dites humiques et fulviques, complexes lignocellulosiques). Enfin, l'analyse isotopique, plus précisément l'expression des ratios $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$, s'est avéré un marqueur global d'évolution de la matière organique très intéressant.

L'étude du rôle des traitements additionnels a montré que le traitement sur lit bactérien entraîne une première évolution significative de la POM. Les activités oxydatives du lit bactérien entraînent d'une part l'hydrolyse de la matière organique, qui pourra être lessivée et/ou dégradée ensuite sur le filtre. Après l'hydrolyse, une faible partie de la POM peut être également minéralisée dans le LB. De plus, le détachement de du biofilm (POM agrégée et complexe) en excès, présent dans le LB et produit par la charge organique entrante soluble, se retrouve ensuite en sortie du LB. Ainsi, la POM présente en sortie du LB est constituée par les matières en suspension non hydrolysées et des fragments de biofilm, qui contribue au processus d'humification. L'ajout de FeCl_3 semble également avoir une influence sur la formation de matières plus complexes, avec une intensification de la zone de fluorescence relative aux composés complexes et stables, et également une diminution de la présence de composés tels que les protéines. Enfin, le vieillissement de la matière organique sur le filtre s'accompagne d'une augmentation du degré d'humification dans les dépôts de boues.

III.4. Rôle de la couche de boue dans la rétention des micropolluants

Les travaux précédents ont permis de caractériser les dépôts de surface, ainsi que d'évaluer les processus d'évolution de la matière organique au sein de la couche de boue. Si des études se sont déjà intéressées au rôle de ces dépôts dans la rétention du phosphore (Kim et al., 2013b; Kim et al., 2015b; Kim et al., 2016), peu de travaux ont abordé la rétention de micropolluants organiques ou d'éléments traces métalliques.

Ces travaux présentent un double intérêt opérationnel. Dans un premier temps, à travers essentiellement les concentrations en polluants dans les dépôts de boues, ils doivent permettre d'apprécier la capacité d'adsorption des micropolluants au sein du dépôt, et du rôle éventuel de la MO dans cette adsorption. Dans un second temps, l'intérêt est d'étudier les risques de remobilisation, plus notamment pour les métaux dont la dégradation est difficile, afin de mieux maîtriser les risques liés à leur éventuelle remobilisation. Celle-ci peut se produire soit lors d'épisodes de dysfonctionnement des stations (colmatage par exemple), ou dans des scénarios de valorisation par épandage des boues extraites. En effet, la solution de valorisation des boues la plus utilisée par les collectivités est l'épandage sur des sols agricoles. Si cette pratique permet l'apport de nutriments (phosphore, azote, oligo-éléments) et de matière organique aux sols, il convient aussi d'avoir des informations sur les éléments indésirables susceptibles de les accompagner. Les boues restent un sous-produit du traitement des eaux usées, et son contenu en polluants peut représenter un risque pour l'environnement, du fait de la possible mobilité des polluants présents qui entraînerait leur dissémination dans l'environnement.

Pour prévenir les potentiels risques de l'épandage des boues d'épuration, la réglementation française impose des limitations au niveau des teneurs et des flux cumulés d'éléments traces métalliques dans les boues et dans les sols (Tableau I.7). Au-dessus des valeurs limites imposées, des dérogations sont possibles mais l'évaluation de la non-mobilité ou de la non-disponibilité des éléments traces présents dans les sols est nécessaire. Enfin la prise en compte du pH du sol après l'épandage est obligatoire: il doit être supérieur à 6, car l'acidité du sol favorise la mobilité des éléments métalliques. Ainsi, il est donc impératif d'effectuer des études préalables sur les sols et les boues afin d'évaluer leur composition en éléments potentiellement dangereux, mais aussi de connaître leur comportement dans ces matrices solides.

C'est avec ces objectifs qu'ont été réalisés les travaux suivants sur les éléments traces métalliques. Le contenu en ETM dans les dépôts de surface a déjà été présenté dans le Tableau III.A3.2 de l'Article III intitulé «Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French VFCWs sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices». Malgré quelques variations pour certaines teneurs en ETM déjà discutées précédemment, les concentrations des dépôts présentent sensiblement les

mêmes ordres de grandeurs. Ainsi pour l'étude spécifique de la remobilisation, un seul dépôt sera sélectionné : le dépôt provenant de la station de Vercia (VER). Cette station a été choisie dans la suite des études portant sur la rétention/libération vis-à-vis de l'élément phosphore. La lixiviation des éléments traces et de la matière organique a été étudiée au laboratoire par une méthodologie adaptée de la caractérisation des sols et des déchets. Une méthodologie d'extraction séquentielle adaptée de Tessier et al. (1979) a été utilisée pour déterminer la distribution des ETM dans le dépôt. L'influence du pH sur la mobilisation des ETM a été étudiée par des tests ANC-BNC (acid and base neutralization capacity), correspondant à des lixiviations acides, neutres et alcalines. Les résultats relatifs à cette étude sont rassemblés dans l'article V intitulé « Leaching behavior of major and trace metals from VFCW surface sludge deposits ».

En complément, un premier diagnostic a été effectué sur les concentrations en micropolluants organiques, tels que les détergents et les résidus médicamenteux, dans les dépôts de surface. Ces travaux, ponctuels, décrivent l'état à un moment donné de la couche de boue au regard de ces polluants. Cependant cet état résulte et témoigne de l'histoire de fonctionnement de la station, puisqu'il est le bilan intégratif des flux apportés par les eaux usées, retenus par les dépôts, libérés par lixiviation et éventuellement biodégradés, absorbés par les végétaux ou volatilisés. Des dépôts de surface ont été prélevés dans quatre stations parmi l'ensemble sélectionné pour la thèse (BAG1, BAY, VER et COR), choisies selon leurs durées d'opération (station de COR avec moins d'un an de fonctionnement et les stations de VER et de BAG1 avec plus de 10 ans de fonctionnement), leur procédé avec la présence ou non de traitements additionnels, et la nature du bassin versant (par exemple, avec la présence d'une maison de retraite sur le bassin versant de la station de BAY). Les résultats relatifs à cette analyse sont présentés dans l'article VI intitulé «An evaluation of trace contaminants retention in French vertical flow constructed wetlands through their analysis in surface sludge deposits».

[ARTICLE V] Kania M., Gautier, M., Lupsea-Toader M., Merlot L.,
Quaresima M.- C., Gourdon R.

**Leaching behavior of major and trace elements from sludge deposits of
a French VFCW**

Science of the Total Environment, 2019, 649, 544-553,
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.364>

III.4.A5. Leaching behavior of major and trace elements from sludge deposits of a French vertical flow constructed wetland

Kania Manon, Gautier Mathieu*, Lupsea-Toader Maria, Merlot Laurent, Quaresima Maria-Chiara, Gourdon Rémy

Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP Laboratory (Déchets Eaux Environnement Pollutions), EA 7429, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

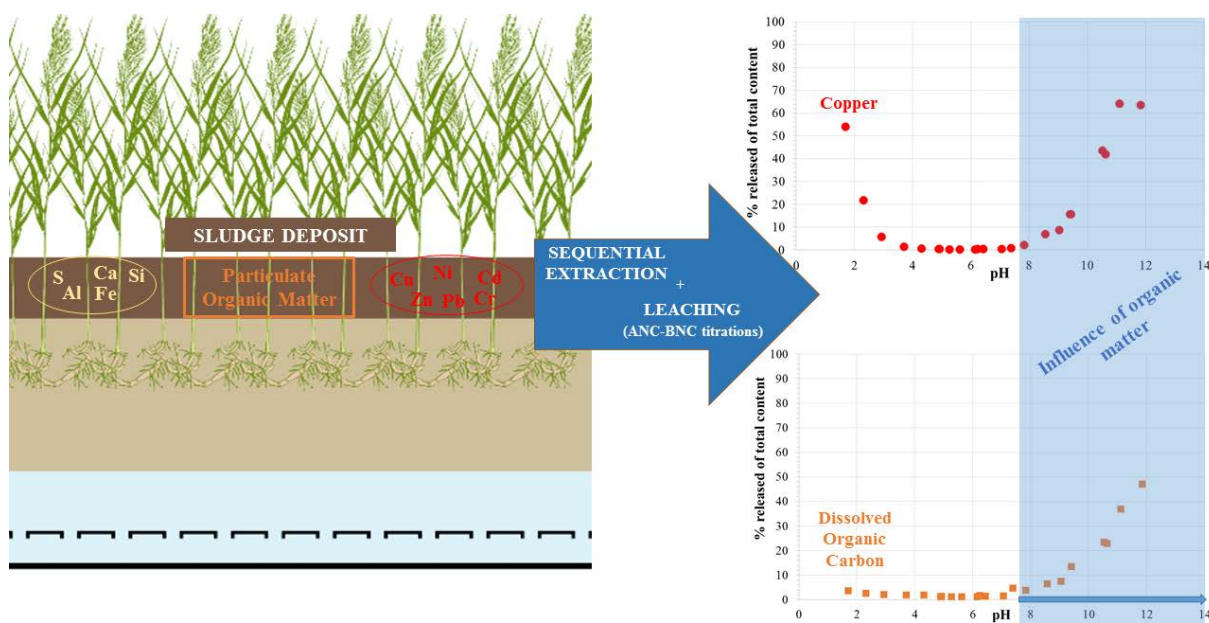
*Corresponding author:

M. Gautier; mathieu.gautier@insa-lyon.fr

Highlights

- ✎ Leaching of inorganic elements into aqueous solution was very low at neutral pHs
- ✎ The high organic content of the sample influenced the leaching of several trace metals
- ✎ Copper was the trace metal most associated to organic matter in the sample
- ✎ Copper pH-dependent leaching followed the leaching pattern of organic components
- ✎ Leaching of organic compounds and associated trace metals was increased at alkaline pHs

Graphical abstract



Abstract

Surface sludge deposits were collected from a French Vertical Flow Constructed Wetland (French VFCW) sewage treatment plant. The objectives were to characterize the retention of major elements and trace metals within the sludge deposits particles under regular operating conditions, and the influence of extreme pH conditions on their potential release which may occur in situations when the plant malfunctions or after land application of the dredged sludge. A sequential extraction protocol was first used to assess the distribution of the elements within the sludge deposits. Results showed that most of Cu and Pb were associated to organic matter within the oxidizable fraction. Zn, Ni and Cd were distributed in several fractions, notably bound to Fe-Mn oxides and associated to organic matter. Cr was analyzed mostly in the residual fraction. Aliquot fractions of sludge deposits were also submitted to Acid and Base Neutralization Capacity tests (ANC-BNC) where the samples were suspended into acidic or alkaline aqueous solutions, and the solutions analyzed after 48 hours contact time. Results showed a pH-dependent leaching profile for all monitored elements. The role of organic matter was observed for almost all metals. It was particularly dominant for Cu which was leached more extensively under alkaline than acidic conditions. Since Cu is not an amphoteric element, this leaching pattern was attributed to the leaching of organic matter which followed a similar pH-dependent profile than Cu. Spectrometric indices were used to characterize soluble organic compounds. Results showed that complex and humified dissolved organic compounds were mostly released under alkaline conditions.

Keywords

French Constructed Wetlands; sludge deposit; trace elements release; Acid and Basic Neutralization Capacity; organic matter.

III.4.A5.1. Introduction

Constructed wetlands are considered among the technologies best adapted to domestic wastewater or storm water treatment from small communities. In France, the development of Vertical Flow Constructed Wetlands (VFCWs) has been considerable since the end of the 90s. French VFCWs have proved to be efficient for the treatment of carbon and nitrogen (Kim et al., 2014; Molle et al., 2005; Morvannou et al., 2015). For phosphorus removal, additional treatment stages are necessary to guarantee low level release (Molle et al., 2011 ; Kim et al., 2014). One of the solutions is to precipitate dissolved phosphates by injecting FeCl_3 before the percolation of the influent through the filter stages. The precipitates thus formed, mixed with the suspended solids from the influent, progressively accumulate at the surface of the French VFCW in the form of a sludge layer (Chazarenc & Merlin, 2005; Molle et al., 2004). Several studies have already been published on sludge characteristics and their evolutions in reed bed treatment systems (Caicedo et al., 2015; Matamoros et al., 2012; Nielsen, 2005; Nielsen & Bruun, 2015). However, there is still a lack of specific studies focused on surface sludge deposits from French VFCWs.

Besides phosphorous and nitrogen issues, a diversity of metallic pollutants are transported in wastewater streams (Vriens et al., 2017) and may accumulate in this layer via (co)-precipitation, complexation or adsorption mechanisms onto particulate organic matter (OM) and/or mineral phases such as clays, Fe-, Mn- or Al-oxides and oxy-hydroxides. These retention mechanisms have positive effects when considering the treatment performance of a French VFCW (Gill et al., 2017). However over the years of operation of the French VFCW, the sludge layer may undergo various biophysicochemical changes (pH; Eh), which may influence the fate of trace metals and/or organic matter (Grybos et al., 2009), leading to potential environmental risks. For example, acidification of the sludge layer may arise from (i) exposure to acidic rainfalls, with pH reported to range from 4.4 to 5.7 in eastern France (Sanusi et al., 1996) or 2.89 in some parts of China (Du et al., 2014), (ii) temporary or seasonal contribution of acidic wastewater, or (iii) malfunctioning of the system leading to flooding of the filters and acidogenic biodegradation of organic matter (Kim et al., 2016).

In addition, the thickening of the sludge layer over the years of operation may progressively reduce the permeability of the systems. It is commonly considered that surface sludge layer should be dredged from the filters after 10 to 15 years of operation (Chazarenc & Merlin, 2005). Dredged sludge may be used for land application, provided the associated potential environmental risks are acceptable. European and French regulations have set threshold limits for trace metals contents (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) in sludge and in the receiving soil. Total contents are not however the key factor in the potential environmental risk of trace metals release from sludge. Mobility, which is related to their chemical speciation and the physico-chemical local conditions, has a major influence on their potential release to the water phase (Yang et al., 2014). A proper assessment of the potential risks of sludge deposits in land application should therefore include the evaluation of the potential mobility of the contaminants, and the influence of environmental conditions such as acidity or redox potential on their leaching potential (Chatain et al., 2013; Gonzalez et al., 2017). Although a large number of studies have been published on the subject in the field of solid waste or contaminated soils management, to our knowledge, no specific study has yet been released on the speciation and mobility of inorganic contaminants present in French VFCW sludge deposits.

This study was therefore conducted to experimentally assess the release of major inorganic elements (Al, Ca, Fe, Si and K) and a selection of trace metals (Cr, Cu, Ni, Zn, Cd and Pb) from surface sludge deposits sampled from a French VFCW sewage treatment plant. The selected plant was already extensively studied by Kim et al. (2013a, 2015) and Kania et al. (2018 a, b and c, 2019a). In this purpose, a methodology was developed based on waste management protocols (Chatain et al., 2013; Gonzalez et al., 2017). Batch pH-dependent leaching tests were conducted following acid and base neutralization capacity (ANC-BNC) European standard CENTS/TS 14429, in order to investigate the influence of pH conditions on the leaching behavior of the material. This method was complemented by sequential extractions of major and trace elements (Chatain et al., 2005; Tessier et al., 1979) to assess their distribution within the sludge deposits mineralogical phases.

III.4.A5.2. Materials and methods

III.4.A5.2.1. Origin of the sludge deposits sample

A representative sample of surface deposits was collected from the sludge layer of a full-scale French VFCW sewage treatment plant located in Vercia (France). The plant was being in operation for 8 years at the sampling date. Previous studies described in

details the design of the plant and its performance (Kim et al., 2014). The plant was designed and operated according to AZOE-NP® process, which combines an aerobic trickling filter and ferric chloride injection prior to the classical 2 stages of filters. It was designed for 1100 population equivalent and received mostly domestic wastewaters from the Vercia town and some winery effluents during autumn.

Surface deposits were sampled using a power shovel to extract the entire depth of the sludge layer at 8 spots of the surface of the first filter. The samples were then treated on site to remove gravels and reeds rhizomes manually, mixed and carefully homogenized by quartering with shovels before being transported to the laboratory within no more than 3 hours. There, an aliquote fraction was freeze-dried and then crushed at 1 mm. The powder obtained was carefully homogenized and stored at 4°C until they were used.

Previous studies (Kania et al. 2018a, b, c, 2019a) conducted on 14 different French VFCW plants, including the one selected here, revealed remarkably similar characteristics of the surface deposits taken from plants of 2-3 years of age and more. This group of samples revealed very strong analogies in terms of organic matter composition and physical properties, and was designated as the “mature deposits” typology. The surface deposits sample selected in the present study was representative of this group.

III.4.A5.2.2. Chemical composition

The Organic matter (OM) content was determined by combustion at 550 °C until constant mass of a given precise mass of the surface deposits sample (AFNOR 2007 NF EN 15169). The results were considered to represent the Particulate Organic Matter (POM) since the soluble organic matter was negligible (Kania et al., 2018c).

Elemental analyses were performed by alkaline fusion (LiBO₂) followed by acid digestion (HNO₃) and subsequent analyses of the solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (IRIS Advantage ERS, Thermo Scientific). The following elements were analyzed : silicon (Si), aluminum (Al), iron (Fe), manganese (Mn), magnesium (Mg), calcium (Ca), sodium (Na), potassium (K), titanium (Ti) and phosphorus (P). Other trace metals (chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), zinc (Zn), cadmium (Cd) and lead (Pb)) were analyzed using a Sciex Perkin Elmer ELAN 5000a. ICP-mass spectrometer.

Carbon and sulfur contents were determined with a HORIBA EMIA 320V2 analyzer. 1g of dry powdered samples was calcined at 1400°C under a flow of O₂, followed by quantification of carbon and sulfur oxides by infrared absorption.

III.4.A5.2.3. Sequential chemical extraction

A sequential chemical extraction protocol adapted from Chatain et al. (2005) and Tessier et al. (1979) was carried out in triplicates to determine the distribution of metals in the sludge, with respect to five fractions, namely: (F1) exchangeable fraction, (F2) extractible fraction bound to carbonates, (F3) reducible fraction (bound to Fe-Mn oxides), (F4) oxidizable fraction (bound to organic matter), (F5) and residual fraction. The so-called “reducible” and oxidizable fractions correspond to phases that can be dissolved respectively by reduction (oxides and oxi-hydroxides) or oxidation (such as sulfides or organic matter). A dry mass of 1 g of sample was extracted in 5 successive stages according to the following protocol:

- ✎ Exchangeable fraction F1: extraction at room temperature for 1 hour with 8 mL of a molar magnesium chloride solution (1 M MgCl, pH 7) under continuous agitation;
- ✎ Extractible fraction F2 (bound to carbonates): extraction with 8 mL of 1 M NaOAc solution adjusted to pH 5 with acetic acid (HOAc), under continuous agitation;
- ✎ Reducible fraction F3 (bound to Fe-Mn oxides): extraction with 20 mL of 0.04 M NH₂OH.HCl (hydroxylamine hydrochloride solution), in 25 % (v/v) HOAc, performed at 96 ± 3 °C with occasional agitation and for the time needed for complete dissolution of the free iron oxides;
- ✎ Oxidizable fraction F4 (bound to organic matter): the solid residue collected from the previous step was mixed with 3 mL of 0.02 M HNO₃ and 5 mL of 30 % H₂O₂ adjusted to pH 2 with HNO₃, and the mixture was heated at 85 ± 2 °C for 2 hours with occasional agitation. A second 3 mL aliquot of 30 % H₂O₂, adjusted to pH 2 with HNO₃, was then added and the sample was heated again at 85 ± 2 °C for 3 hours with intermittent agitation. After cooling, 5 mL of 3.2 M NH₄OAc in 20 % (v/v) HNO₃ was added and the sample was diluted to 20 mL and agitated continuously for 30 min. The addition of NH₄OAc is designed to prevent adsorption of extracted metals onto the oxidized sample.
- ✎ Residual fraction F5: this fraction was calculated as the difference between the cumulated extracted fractions and the total content of each element.

Between each successive extraction, the suspensions were centrifuged at 10 000 rpm for 30 min. After filtration at 0.45 µm, the supernatant was analyzed for trace elements, and the residue was further washed with 20 mL of deionized water and centrifuged for 30 min. Then the solid residue was further extracted with 20 mL of water, whereas the supernatant was discarded. Major and trace elements were then analyzed in the respective solutions by ICP-AES (Ultima 2; Horiba Jobin Yvon SAS).

III.4.A5.2.4. Experimental leaching protocol

The ANC-BNC leaching protocol was based on the CENTS/TS 14429 European standard, which is used in the domain of waste management. 5 g of dry sludge deposits sample and 50 mL of leachant (liquid-to-solid ratio = 10 g/mL) were mixed in a 250 mL centrifuge tube (polypropylene copolymer, Nalgene®). All assays were triplicated. The following aqueous leachants were used to evaluate the effect of pH on the leaching behaviour:

- ✚ deionized water,
- ✚ aqueous solutions of hydrochloric acid at different concentrations,
- ✚ aqueous solutions of potassium hydroxide at different concentrations.

Blanks were also carried out in triplicates under the same conditions as the assays, but without the addition of sludge. The tubes were placed for 48 h in a rotary shaker set at a speed of 9 rpm. The contact time was defined according to the European standard (CENTS/TS 14429) and already used for ANC-BNC test conducted on sediment with high content of OM (Chatain et al., 2013). pH was then measured in all suspensions, and the tubes were centrifuged at 10000 rpm for 10 min. The supernatants were filtered at 0.45 µm through Sartorius cellulose acetate filters and stored at 4°C before analyses. The remaining sludge material was collected from each tube, freeze-dried and stored at 4 °C for further analyses.

III.4.A5.2.5. Leachates analyses

The leachates were analyzed for Dissolved Total Carbon (DTC) and Dissolved Inorganic Carbon (DIC) using a Shimadzu 505A Carbon analyzer. Dissolved Organic Carbon (DOC) was calculated as the difference between DTC and DIC. Total concentration of major (Al, Ca, Fe, Si and K) and trace elements (Cr, Cu, Ni, Zn, Cd and Pb) were measured in the solutions by ICP-AES (Ultima 2; Horiba Jobin Yvon SAS). Orthophosphate (PO_4^{3-}) ions were analyzed by ion chromatography (Dionex, Model C25). Ultraviolet-visible (UV-VIS) absorbances were measured at 220, 254, 280, 410, 465, 665 nm using a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer, and SUVA, A_1 and A_2 indexes calculated according to equations (1-3).

$$\text{SUVA} = \frac{A_{254}}{\text{DOC concentration}} \quad (1)$$

$$A_1 = \frac{A_{465}}{A_{665}} \quad (2)$$

$$A_2 = \frac{A_{280}}{A_{410}} \quad (3)$$

SUVA index was considered as an indicator of the humification of the dissolved organic compounds based on its correlation with the degree of aromaticity (Weishaar et al., 2003), according to equation 4:

$$\text{Aromaticity} = 6.52 \text{ SUVA} + 3.63 \quad (4)$$

III.4.A5.3. Results and discussion

III.4.A5.3.1. Composition of sludge deposits

The elemental composition of the sludge deposit is shown in Table III.A5.1. The material was predominantly organic with a POM content of 62.0 ± 2.5 % w/w dry matter (DM). Silicon, calcium and iron contents were found to be the major inorganic elements, at concentrations of 5.7, 3.8 and 3.5% w/w DM respectively. The high iron content was attributed to the implementation of ferric chloride injection on the treatment plant, used to remove phosphorus.

Contents in trace metals Zn, Cu, Pb, Cr, Ni and Cd were respectively 1219, 623, 64.2, 57.4, 30.5 and 1.7 mg/kg of DM. These concentrations were all below the French regulatory limits for sludge application on agricultural lands. Except for Cu which was analyzed at higher concentrations here, very similar contents in trace metals were reported in sludge from reed bed systems (Caicedo et al., 2015; Matamoros et al., 2012; Nielsen & Bruun, 2015). The trace metals contents were also similar to those classically reported in activated sludge, in the ranges of 1-10 for Cd, 10-100 for Cr, Ni and Pb, and 100-1000 mg/kg of DM for Zn and Cu (Lachassagne, 2015). The relatively high contents in Zn and Cu may be attributed to anthropic origins such as leaching of roof construction materials for zinc and grape crops pesticide treatment for copper.

Table III.A5.1: Organic Matter (OM) content and elemental composition of sludge deposit sample

OM and major elements	Concentrations (% w/w DM)		Trace metals	Concentrations (mg/kg DM)
OM	62.0		Zn	1219
C _{Tot}	33.0		Cu	623
N _{Tot}	3.0		Pb	64.2
S _{Tot}	0.7		Cr	57.4
Si	5.7		Ni	30.5
Ca	3.8		Cd	1.7
Fe	3.5			
P	2.0			

Al	2.1		
K	0.4		
Mg	0.3		
Ti	0.2		
Na	0.1		

III.4.A5.3.2. Distribution of major and trace elements

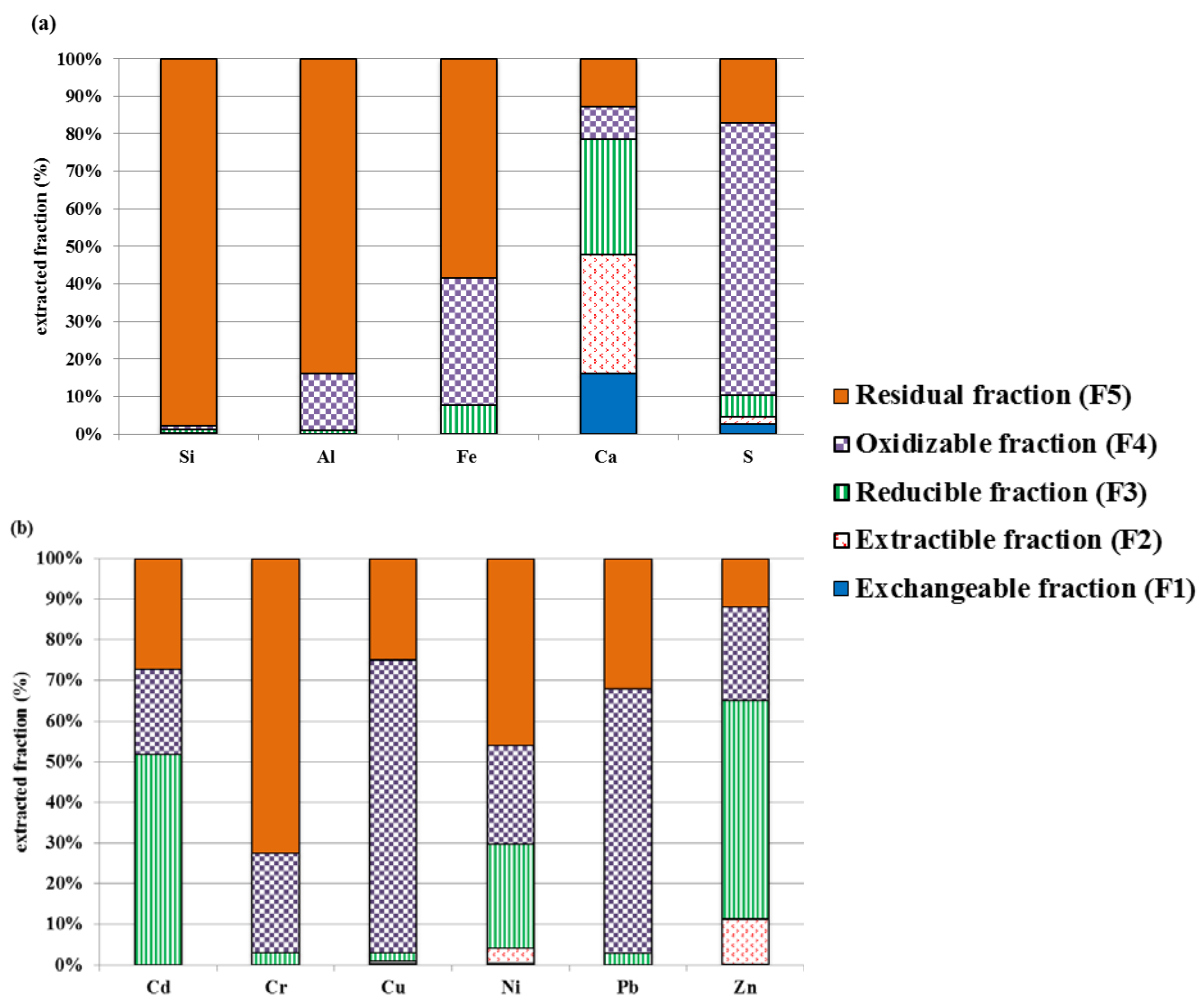
The results from the sequential extractions are shown in Figure III.A5.1. The major elements Si, Al and to a smaller extent Fe were found to be predominantly associated to the residual fraction (from 59 to 98 w/w % of DM). This observation indicated that these elements were present mostly as constituents of stable mineral phases, thereby suggesting their low mobility. S was mostly associated to the oxidizable fraction whereas Ca was more evenly distributed in the different fractions. Si, Al, Fe and S were almost not present in the exchangeable fraction (F1), except Ca, probably in the form of calcite. Fe was significantly present in the oxidizable fraction F4 (34 w/w % of DM), probably because of the flocculation of soluble or colloidal organic constituents by FeCl₃ used to precipitate phosphates. The presence of calcite in the same surface deposits sample was already shown (Kim et al., 2014) and in waste materials with lower organic contents, such as bottom ash or soils (Gonzalez et al., 2017; Samourgiannidis & Matsi, 2013).

The results obtained for trace elements distribution are shown in Figure III.A5.1.b. Regarding Cd, it can be seen that 52% were associated to Fe-Mn oxides, 21% to the oxidizable fraction, suggesting possible association to organic matter (Bruland, 1992), and 27% to the residual fraction. Cr was mostly associated to the residual fraction (72%) and to a lesser extent to the oxidizable fraction (25%), probably associated to organic matter. Cr(VI) is known to be easily reduced to Cr(III) by OM (Di Luca et al., 2011). Therefore Cr(III), which is less soluble than Cr(VI), was probably largely predominant due to the high OM content in sludge deposits. The association of chromium with organic matter has already been reported in organic material such as tannery sludge (Chen et al., 2015). On the contrary in mineral materials, Cr was reported to be mainly associated to the residual fraction, as reported in bottom ash (Gonzalez et al., 2017).

Cu and Pb were found mainly within the oxidizable fraction (72 and 65% respectively), probably sorbed to organic matter. The observed high affinity of these elements with OM confirmed previous studies on harbor sediment (Chatain et al., 2013) and activated sludges (Fuentes et al., 2004). The formation of stable complexes between copper and organic ligands was reported by several authors (Da Silva et al., 2002; Lu & Allen, 2001). Most of the remaining copper and lead was found in the residual fraction (24% and 32%, respectively) suggesting an association to stable mineral phases such as calco-alumino-silicate phases (Fuentes et al., 2004; Gonzalez et al., 2017).

Ni and Zn were distributed in all the fractions except F1 (exchangeable fraction). Almost 50% of Ni total content were found in the residual fraction, as already reported in activated sludge by Fuentes et al. (2004). The rest of Ni content was equally associated to organic matter (26%) and Fe-Mn oxides (24%), as already reported by Jenne (1968) in soils. Previous studies by other authors reported Zn predominance in the carbonates-bound fraction in sediments, activated sludges or bottom ash (Di Luca et al., 2011 ; Fuentes et al., 2004 ; Gonzalez et al., 2017).

The results were very consistent with the partitioning of these metals in the sediments from a constructed wetland treating rainfall runoff from a motorway (Gill et al., 2018). However, in comparison to these sediments, the trace metals in sludge deposit from French VFCW treating domestic wastewater were observed to be less associated with Fe-Mn oxides and more associated with organic matter. Wiśniowska and Włodarczyk-Makula (2018) recently reported data on the distribution of Pb, Cd and Ni in digested sewage sludges. They distinguished mobile (fractions 1 and 2) and not mobile fractions (fractions 3, 4 and 5). The mobile forms of Pb, Cd and Ni in sludge deposit from constructed wetlands were found in much smaller quantity (less than 4%) than in digested sewage sludge (in the range 25-42%).



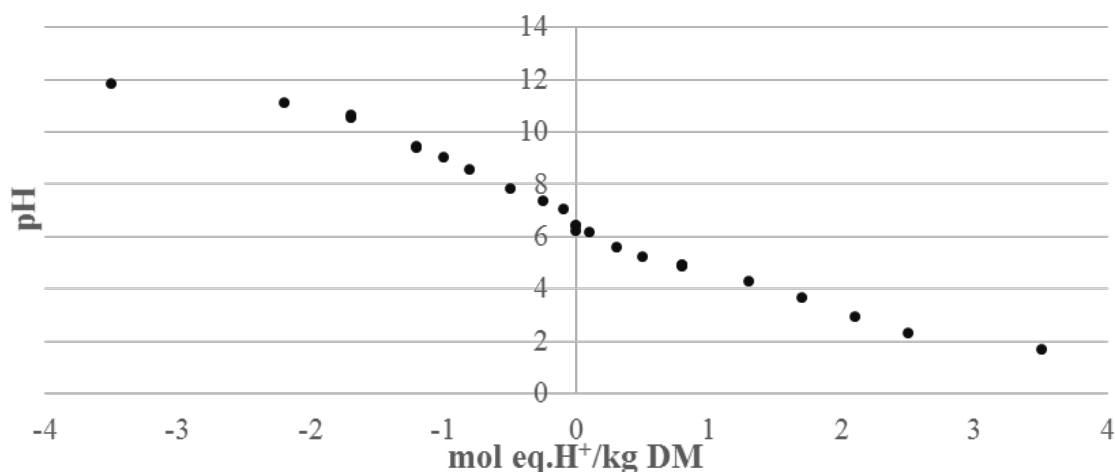
[Figure III.A5.1] Distribution of (a) major elements and (b) trace elements in sludge deposits as evaluated by sequential chemical extraction

III.4.A5.3.3. Leaching behavior of the sludge deposits and pH effect

Sludge deposits buffering capacity

Figure III.A5.2 shows the pH variation of sludge suspensions in de-ionized water spiked with concentrated acidic (positive scale) or alkaline (negative scale) aqueous solutions. Results obtained in water alone showed that the natural pH was 6.4. The set of experimental tests altogether revealed a low alkaline or acidic neutralization capacity of the sludge deposits, with $\text{BNCpH } 12 = -3.5 \text{ mol eq/kg}$ and $\text{ANCpH } 2 = 3.5 \text{ mol eq/kg}$. A different behavior was reported for more inorganic materials with higher carbonates contents. For example, Chatain et al. (2013) reported on marine sediments a high $\text{ANCpH } 2 = 7.5 \text{ mol eq/kg}$ with a strong buffering capacity at pH 6.0, due to the dissolution of carbonate compounds. More generally, mineral materials such as ashes (Chen et al., 2010 ; Gonzalez et al., 2017) or cementitious materials (Peyronnard et al., 2009) were reported to exhibit one or several strong buffering capacities along the pH scale.

The low alkaline and acidic neutralization capacity observed on the sludge deposits sample studied here was attributed to its high organic content (62 %, Table III.A5.1). Similar observations were reported by other authors for organic sediments or soil (Fang et al., 2016; Martin-Torre et al., 2015).



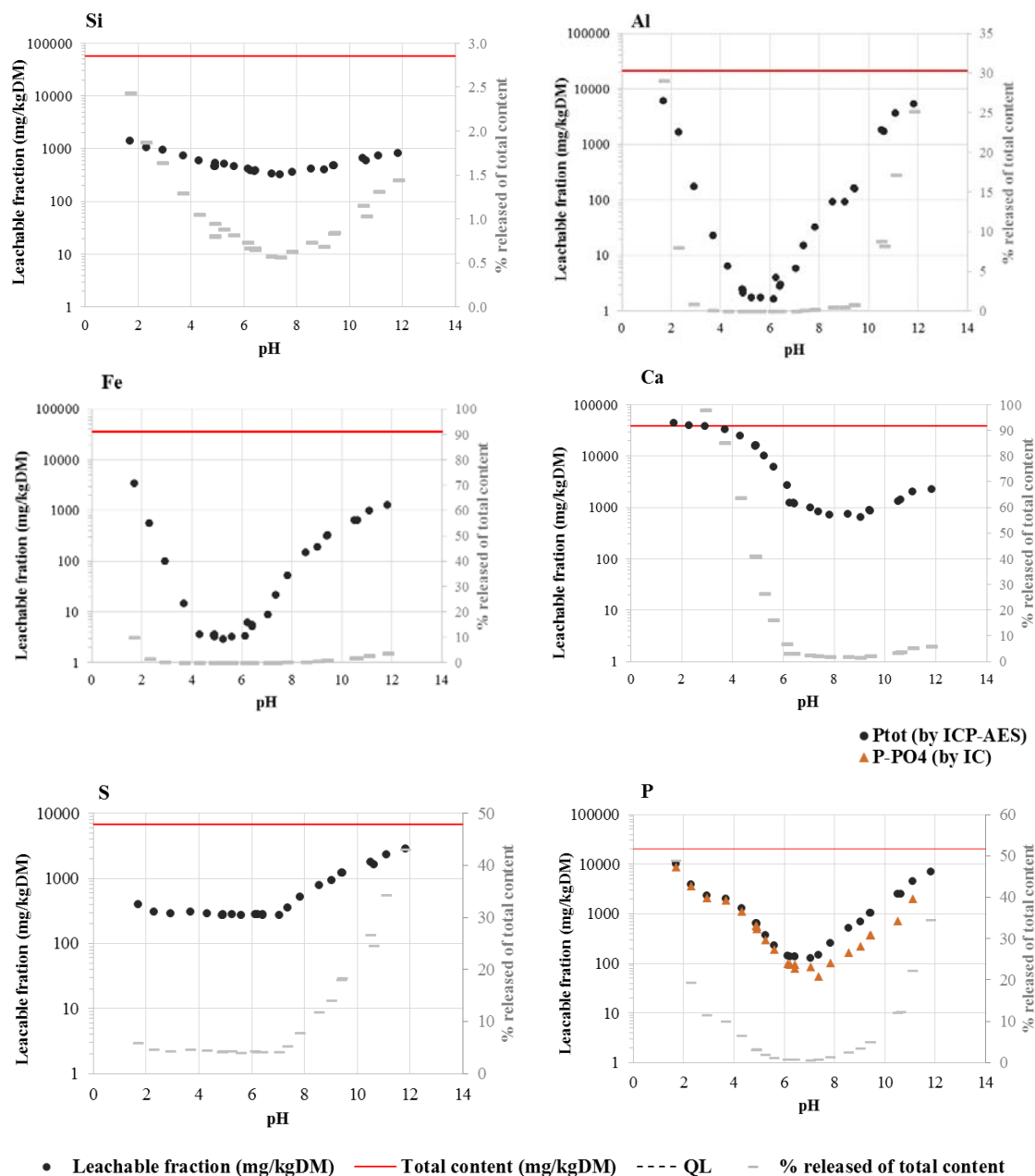
[Figure III.A5.2] Acid / alkaline titration curve of the sludge deposits sample

Leaching of major elements

Figures III.A5.3 and III.A5.4 plot the concentration of the different elements analyzed in the leachates as a function of pH. The observed release was controlled by several processes, notably: (i) the form and distribution of the considered element within

the sludge particles, (ii) the accessibility and solubility of the respective bearing phases and their sensitivity to pH, (iii) the solubility of the considered element depending upon the pH and ionic composition of the aqueous phase.

Figure III.A5.3 shows that Al and Fe leaching behaviors were very similar, following an inversed bell-shaped curve typical of their amphoteric properties. Their release was very low between pH 4 and 7 (<0.02%) and increased at higher and lower pH, in good agreement with their association to the residual fraction discussed above. In a similar manner, Si, which has also shown to be mostly associated to the residual fraction such as silicate, was solubilized marginally (less than 2% of its total content) and almost regardless of pH. Ca leaching was also low and relatively independent from pH between pH 6 and 10. Leaching slightly increased at pH above 10 whereas a much stronger increase was observed at pH below 6, reaching close to 100% of release. This observation, combined with the results from fractionation discussed above, which showed that Ca was predominantly associated with carbonates in fraction F2, suggested that the dissolution of calcite was the key mechanism controlling the leaching of Ca. The complete dissolution of calcite under acidic conditions was already reported by other authors (Drapeau et al., 2017). On the contrary, a higher fraction of sulfur was leached under alkaline condition (maximum release of 43%). Other published studies dealing with the leaching behavior of mineral waste such as bottom ash from municipal solid waste incineration on the contrary reported no leaching of sulfates at alkaline pH (Gonzalez et al., 2014). The different behavior observed here may therefore be attributed to the high organic contents of sludge deposits, although further investigations would be needed to elucidate the mechanisms.



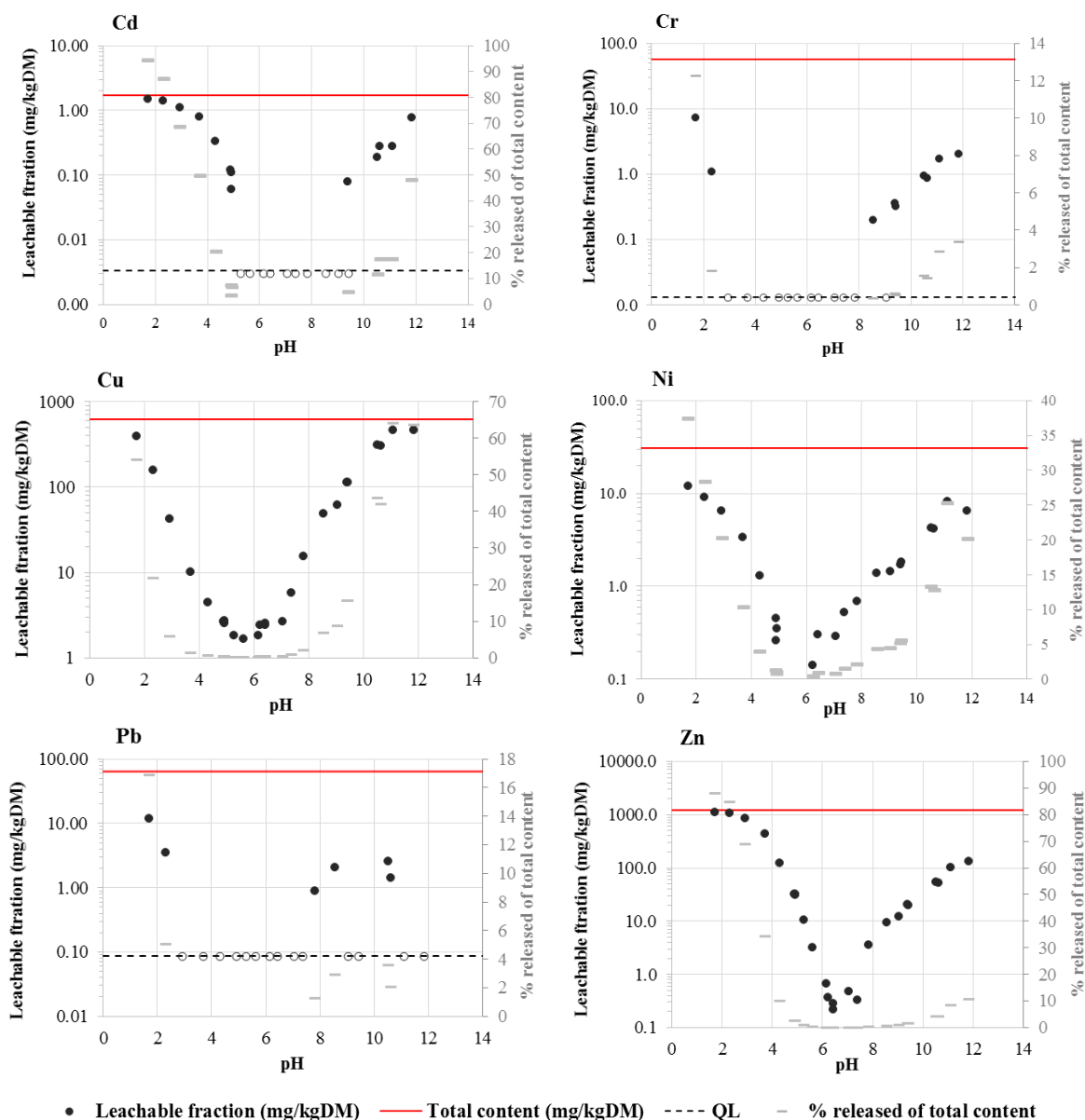
[Figure III.A5.3] Leaching behavior of major elements and S and P from sludge deposit sample at equilibrium with water at room temperature and different pH values. Results were represented with: leachable fraction (black points) and total content (red line) (axis at left), and % released of total content (grey dashes) (axis at right).

The leaching profiles of total phosphorus (P_{Tot}) and orthophosphate ions (PO_4^{3-}) followed an inversed bell curve as observed for Al and Fe. Leaching was minimal between pH 6 and 8 and increased under more acidic or alkaline conditions, reaching releases close to 34% of phosphorus total content at pH 11.8 and above 49 % at pH 1.5. Under acidic conditions, it was observed (Fig. 3) that the leaching of P_{Tot} and PO_4^{3-} were similar, indicating that PO_4^{3-} was the dominant phosphorus species in solution. Under alkaline conditions, the leachates contained more P_{Tot} than orthophosphates, highlighting the presence of one or several other form(s) of phosphorus such as organic phosphorus. In

previous studies conducted on sludge deposits sampled from the same wetland, Kim et al (2016) showed that under alkaline conditions, phosphorus was predominantly leached as inorganic forms bound mainly to Fe and to a smaller extent to Ca and Al.

Leaching of trace metals

Figure III.A5.4 shows the results obtained for the leaching of trace metals versus pH. In most cases, leaching was very low around neutrality but increased drastically under more acidic pH, and for some elements also under alkaline conditions. Among the selected trace metals, Zn was present at the highest concentration in the sludge deposit sample. Its inversed bell-shaped pH-dependent leaching curve was in agreement with its amphoteric properties. The fractions of Zn total content leached under either acidic or alkaline conditions were very high (close to 100% at pH 1.5). Based on the results from fractionation tests (Figure 1.b), the leaching of Zn under acidic conditions was explained by the dissolution of carbonates. However, other mechanisms were possible. McBride et al. (1979) suggested that Zn release under acidic pH would be also affected by the fraction of Zn sorbed onto Fe or Al oxides.



[Figure III.A5.4] Leaching of target trace elements from sludge deposit sample at equilibrium with water at room temperature and different pH values. Results were represented with: leachable fraction (black points) and total content (red line) (axis at left), and % released of total content (grey dashes) (axis at right).

Cr, Ni and Cd were present in the sludge deposits at much lower concentrations than Zn, and were therefore released at lower concentrations into the aqueous solutions. Cr leaching was thus below its analytical limit of quantification between pH 3 and 8. It was released in more significant quantities under more acidic or more alkaline conditions, in agreement with its amphoteric properties. However the fraction of Cr leached remained low as compared to the other trace metals (around 12% of its total content at pH 1.5 and 3% at pH 11.8), which was attributed to its association to the stable residual fraction, as mentioned above (Figure III.A5.1.b). Cd and Ni showed very similar profiles with a bell-shaped pH-dependent leaching curve. This observation was surprising since unlike Al, Fe and Zn discussed above, Cd and Ni are not known to exhibit amphoteric properties. They

were therefore not expected to leach significantly under alkaline conditions. Figure III.A5.1 showed however that a high proportion of Cd (ca. 50%), and Ni to a smaller extent Ni (ca. 20%), was associated to Fe-Mn oxides (fraction F3) in the sludge deposit sample. Sequential extractions showed that about 20% of both Cd and Ni were also associated to the oxidizable fraction (organic matter). The strong leaching of Cd and high pH values may therefore be explained by several mechanisms such as their desorption from Fe-Mn oxides, the dissolution of the Fe-oxides bearing phases, and the leaching of organic ligands from the particulate organic matter.

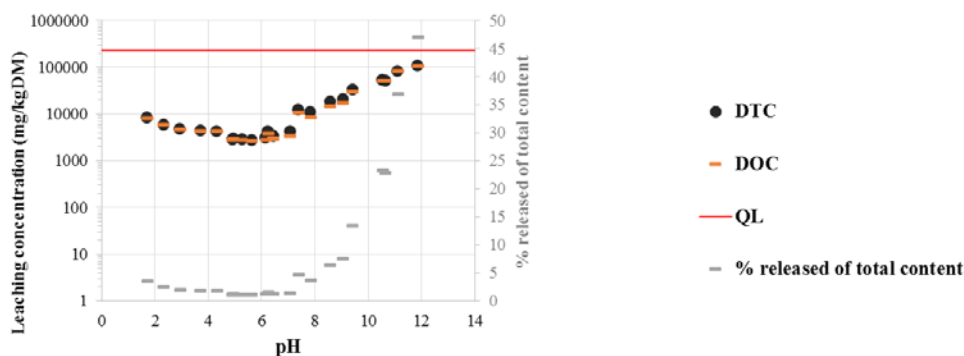
In a similar manner, Figure III.A5.4 showed that Cu, although not amphoteric either, was leached more extensively under alkaline conditions, with close to 64% of its total content leached at pH 11.8. vs 54.0% at pH 1.5. Since the fractionation results showed that around 80% of Cu total content was associated to OM (Figure III.A5.1.b), this observation was attributed to the affinity of copper to OM as will be discussed in the following section. Finally Pb was also highly associated to OM as shown in Figure III.A5.1.b, but its concentration was low and therefore its concentration in the leachates were close to the limits of solubilities

III.4.A5.3.4. Influence of organic matter on trace metals leaching from sludge deposits

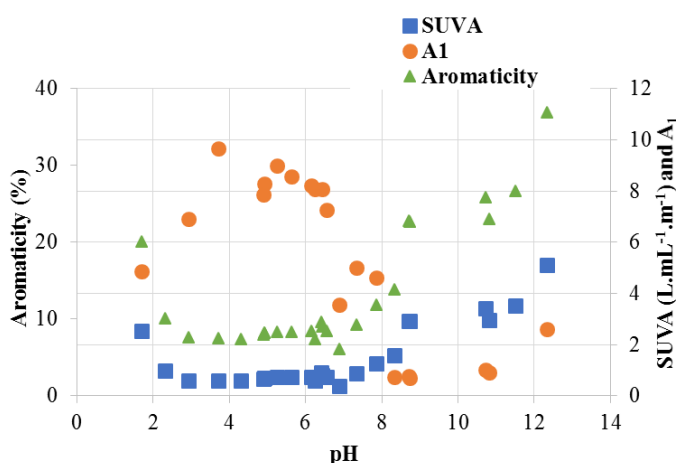
Leaching behavior of organic matter

Figure III.A5.5.a shows the release of dissolved total carbon (DTC) and dissolved organic carbon (DOC) vs. pH. Almost all carbon measured in the leachates was organic. DOC leaching observed at natural pH (6.4) was less than 4% of the total content in organic carbon. Decreasing pH had little effect on DOC release. On the contrary, alkaline conditions showed a strong increase in DOC release. Up to around 50% of the dissolved organic carbon was leached at pH 11.8. Under these very alkaline conditions, dissolved inorganic carbon was measured at relatively small concentrations in the leachates. Biopolymers such as lignin, humic and fulvic acids are known to be partially hydrolyzed or solubilized under alkaline conditions (Grybos et al., 2009). The observed release of DOC may therefore be explained by these phenomena affecting the particulate organic matter (POM) in contact with aqueous alkaline solutions (Mikutta et al., 2005).

(a)



(b)



[Figure III.A5.5] Leaching of organic matter from sludge deposit sample at equilibrium with water at room temperature and different pH values. L/S ratio = 10 L/kg; contact time: 48h (a) cumulated release of dissolved total and organic carbon and (b) A_1 (A_{465}/A_{665}) index of dissolved organics; SUVA ($L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$) and aromaticity of dissolved organics.

Characterization of dissolved OM

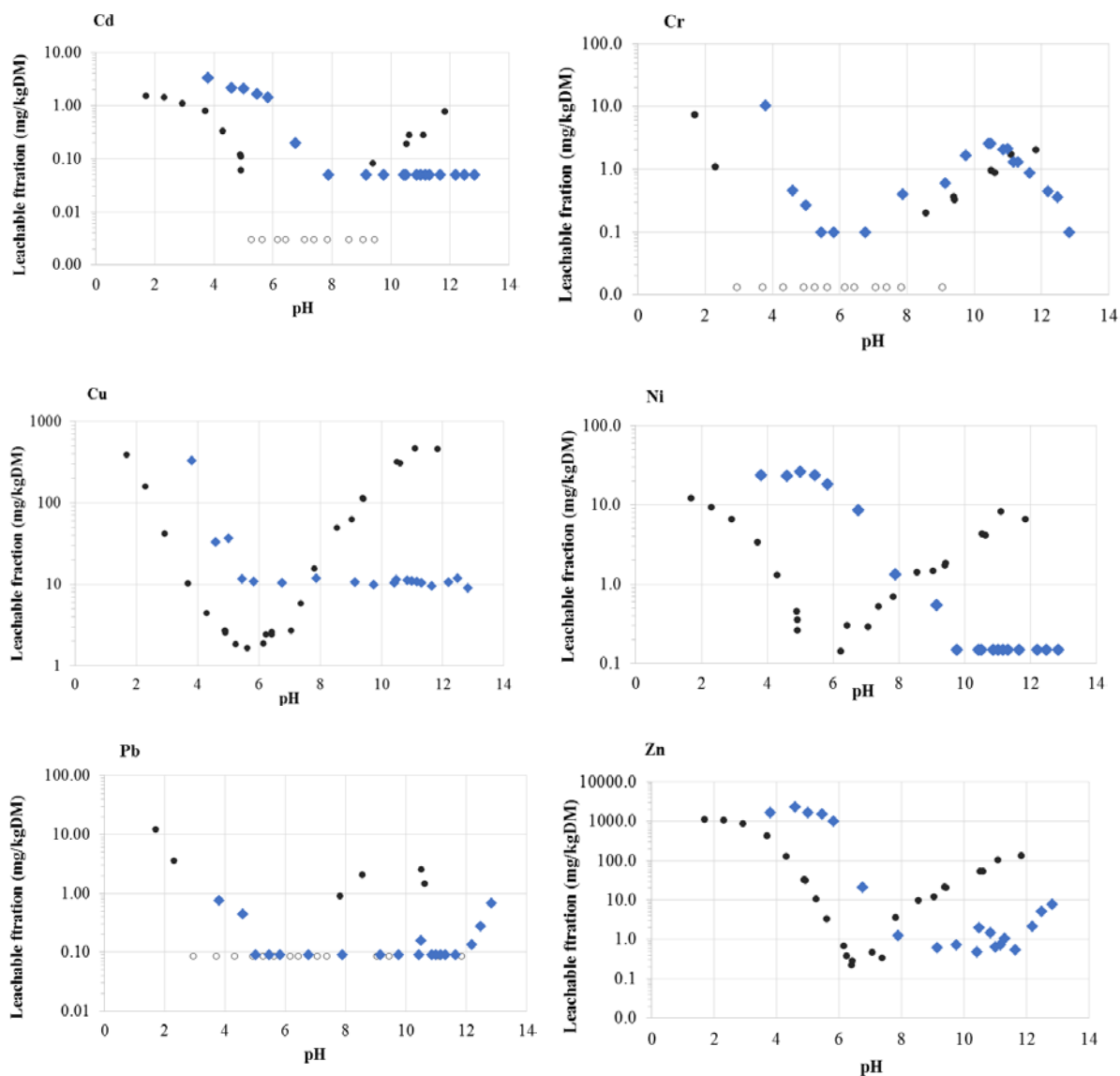
The aromaticity and humification of the organic species released during the ANC-BNC test was assessed using indexes derived from UV-VIS absorbance measurements. Figure III.A5.5.b shows that the values of SUVA measured at alkaline pH values were over three, indicating that the leached organic species exhibited a high level of humification (Chin et al., 1994). SUVA was found to increase strongly with increasing pH, following in a proportional manner the increase of DOC release. This observation and the evolution of the aromaticity ratio, reaching 37% at pH 12.3 (Figure III.A5.5.b), suggested that the organic species leached in this pH range were increasingly humified. On the contrary, under acidic conditions, the aromaticity ratio of the DOC was in general below 10%, suggesting the release of poorly humified compounds. Chin et al. (1994) reported that low molecular weight microbial metabolites would generally exhibit an aromaticity index below 15%.

The evolution of ratio A_1 in the leachates is shown in Figure III.A5.5.b. Between pH 2 and 6, A_1 values were above 5, indicating a low level of humification. The ratio decreased at pH > 6, down to ca. 1 at pH around 8 to 11 revealing a strong aromaticity of the organic compounds released in this range of alkaline pHs.

Relationships between DOC and trace metals leaching behaviors

Sequential chemical extractions (Figure III.A5.1.b) revealed that the trace metals most bound to OM were Cu and Pb. However, it was also observed that significant proportions of the other metals (around 20%) were associated to the organic matter. The leaching of OM may therefore strongly influence the respective leaching behavior of all trace metals studied here.

Figure III.A5.6 compares the leaching profiles of the selected elements obtained in the present study from the organic sludge deposit to the profiles of the same elements collected from published studies conducted on bottom ash from municipal solid waste incineration (Gonzalez et al., 2014), which are mostly inorganic waste (only 2.1% of organic matter content). For all considered elements except Cr, it can be seen that the extent of leaching at alkaline pHs was much stronger from the organic sludge deposits than from the inorganic waste, especially for copper. Lead was present in the sludge deposits at much lower concentrations than Cu and was therefore released at much smaller concentrations with only few data above the quantification limit (Figure III.A5.4). However, Figure III.A5.6 shows that the release of lead at alkaline pH was stronger from the organic sludge deposits than from the inorganic bottom ash (Figure III.A5.6). The amplification of leaching under alkaline conditions was attributed to the association the considered elements to the particulate organic matter (POM) of the sludge deposit sample. Alkaline pHs induced a release of organic constituents from the POM (Davis, 1984; Lu & Allen, 2002), probably through hydrolysis phenomena, resulting in the leaching of associated metals, particularly copper (Nelson et al., 2009). This conclusion was confirmed by the humified nature of organic species leached at high pH values, confirming conclusions from previously published studies (Hernandez et al., 2006; Plaza et al., 2006; Plaza et al., 2005). Qi et al. (2016) showed previously that the humification of organic matter increased its sorption capacity of copper. It was therefore concluded that the leaching of trace metals from the sludge deposits, especially copper, was influenced by their association with the organic fraction in the sludge deposits structure.



◆ Bottom ash (Gonzalez et al., 2014)

● Sludge deposit (this study)

[Figure III.A5.6] Leaching profiles of selected trace metals from bottom ash (blue dots, from Gonzalez et al., 2014) and sludge deposit (black dots, this study).

III.4.A5.4. Conclusion

A representative sample of sludge deposits taken from an 8-year old French VFCW was used to investigate the leaching behavior of its major elements and a selection of trace

metals. The physical properties and organic matter composition of the selected sample was previously shown to be representative of a typology of surface deposits from French VFCW of ≥ 2 -3 years of age (Kania et al. 2018 a, b and c, 2019a). The results obtained here firstly showed that only marginal proportions of the total contents in major elements and trace metals were leached from the surface deposits into the aqueous solution when the sample was contacted with water at the close-to-neutral pH obtained at thermodynamic equilibrium (pH 6.4). Acid and Base Neutralization Capacities tests inspired from waste leaching protocols proved to be relevant to assess the effects of pH on leaching. A pH-dependent leaching profile was observed for all monitored elements. The metals exhibiting a strong leaching under alkaline pH were either amphoteric elements (such as Zn, Al, Fe) and / or associated to organic matter within the sludge deposits. This was particularly the case for copper, which was released more extensively under alkaline than acidic conditions, following a similar pH-dependent profile as the sludge organic matter itself. The leaching pattern of copper was explained by the fact that most of copper (more than 70% of its total content) was associated in the sample with organic matter as shown by sequential extractions of trace metals. The sequential extractions showed that the other trace metals were distributed in several fractions, including significant proportions associated to organic matter. Their leaching was therefore influenced in part by the leaching of organic ligands at alkaline pHs. The major elements were mostly found in the residual, stable fraction, and were therefore poorly leached either under acidic or alkaline conditions.

Acknowledgments

The authors would like to thank Nathalie Dumont and David Lebouil of DEEP for chemical analyses (ICP-AES), the LEHNA (Ion chromatography) and the SARM (Service of Analyses of Rocks and Minerals) for their contributions to chemical analyses. They also thank the French ANRT (National Agency for Technological Research) and the French company SCIRPE for their financial and scientific support.

[ARTICLE VI] Kania, M., Gautier, M., Wiest, L., Michel, P., Vulliet, E., Gourdon, R.

An evaluation of trace contaminants retention in French vertical flow constructed wetlands through their analysis in surface sludge deposits

III.4.A6. An evaluation of trace contaminants retention in French vertical flow constructed wetlands through their analysis in surface sludge deposits

M. Kania^{a,b}, M. Gautier^a, L. Wiest^c, P. Michel^b, E. Vulliet^c, R. Gourdon^a

^aUniv Lyon, INSA Lyon, DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions), EA 7429, F-69621 Villeurbanne Cedex, France manon.kania@insa-lyon.fr ; mathieu.gautier@insa-lyon.fr ; remy.gourdon@insa-lyon.fr

^bSCIRPE, 5 Allée Alban Vistel, 69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon, France, pmi@scirpe.fr

^cUniv Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France, laure.wiest@isa-lyon.fr ; emmanuelle.vulliet@isa-lyon.fr

Abstract

Four sludge deposits come from vertical flow constructed wetlands with different operating conditions were analyzed in order to evaluate their retention capacity with respect to a selection of organic micropollutants. 11 PPCPs (atenolol, ibuprofen, ketoprofen, paracetamol, sulfamethoxazole, econazole, ciprofloxacin, salicylic acid, propranolol, carbamazepine, diclofenac) and 16 surfactants (BDDAC; BDTA; Lauryl pyridinium; Stepanquat GA 90; Benzotriazole; Comperlan 100; Cetyl betain; Incromine SD; LAS (C10; C11; C12; C13); SDS; Sodium 2-ethylhexyl sulfate; Triton x100; Texapon N 701 S) were studied.

The results showed that the sorption of several organic micropollutants on sludge deposit was not negligible. Among the selected molecules, econazole, ciprofloxacin, salicylic acid, propranolol, carbamazepine and diclofenac for PPCPs and Texapon N 701 S, SDS, BDDAC, BDTAC, LAS (C10, C11, C12 and C13), Lauryl pyridinium, sodium 2-ethylhexyl sulfate and Triton x100 for surfactants were quantified in analyzed deposits. Surfactants were analyzed at higher concentrations in surface deposits than PPCPs. BDDAC, BDTAC and LAS (C10, C11, C12 and C13) were even found in concentrations higher than 1 mg.kg DM⁻¹, and their sorption behavior seem similar. Concerning substances with low biodegradability, the properties of micropollutants, such as K_{ow} and K_d, seem to play an important role to explain their sorption. Furthermore the sludge

deposit characteristics may influence also the sorption: first results have shown the possible influence of the organic matter composition on the micropollutants sorption, in particular complex organic matter

Keywords

Constructed wetland; deposit; pharmaceuticals; surfactants; sorption; K_{ow}

III.4.A6.1. Introduction

The release of micropollutants into aquatic ecosystems has become over the last decade a major problem of environmental concern. Organic micropollutants, also called emerging organic contaminants (EOCs), include pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), surfactants, steroid hormones, industrial products and pesticides. A list of several priority contaminants has been set in the European Water Framework Directive (EC, 2000) and its daughter Directive 2008/105/EC (EC, 2008), and completed in following directives. However efforts are still needed to reduce their release. Although present in natural water bodies usually at trace concentrations only (a few ng.L^{-1}), their occurrence is suspected to present potential risks to human health, mostly through endocrine disrupting effects (Pruden et al., 2006). In some cases, concentrations up to several $\mu\text{g.L}^{-1}$ have even been reported (Luo et al., 2014).

One of the sources of micropollutants in aquatic environments is their discharge from wastewater treatment plants which have not been designed for their removal (Suárez et al., 2008). Although the ability of CWs to treat COD, BOD, nitrogen and phosphorus has been widely studied and proven (Chazarenc & Merlin, 2005; Kim et al., 2014; Molle et al., 2005; Morvannou et al., 2015; Paing & Voisin, 2005), the fate of micropollutants in these systems remains poorly known. Some studies have nevertheless begun to focus on the removal of micropollutants in CWs, in particular by studying the possible mechanisms of retention or degradation, linked to the design and operating conditions of CWs (Avila et al., 2014a; Avila et al., 2014b; Li et al., 2014; Matamaros et al., 2005; Verlicchi & Zambello, 2014). These studies were based only on influent input / output balances, so, they focused only on the aqueous phase. Regarding only the dissolved phase, it is difficult to conclude on the global fate of the micropollutants (Peysson & Vulliet, 2013; Pomiès et al., 2013; Suárez et al., 2008). Thus, there is a lack of particulate phase measurements, including sludge and suspended solids (Petrie et al., 2015),

In vertical flow constructed wetlands, wastewater suspended solids are retained at the surface and form a surface sludge deposit layer (SD) where micropollutants can be submitted to sorption and biodegradation (Carballa et al., 2004; Matamaros et al., 2005).

Their possible retention within the surface sludge deposits layer mostly may occur through sorption onto particulate organic matter and inorganic phases (Dordio & Carvalho, 2013; Verlicchi & Zambello, 2015). Sorption capacity of sludge deposits can be related to their own characteristics such as OM contents and nature, environmental factors such as pH (Lachassagne, 2015a) and the physicochemical properties of the micropollutants such as hydrophobicity (Petrie et al., 2015; Suárez et al., 2008; Verlicchi & Zambello, 2014). Within the sludge deposit layer, sorption may favor the contact of micropollutants with indigenous microflora and thereby increase their biodegradation if the molecules are biodegradable. On the other hand, micropollutants exhibiting particularly strong affinity with particulate organic matter or inorganic phases (clay, iron oxides, etc.) in sludge deposit may become less bioavailable after sorption and thereby protected from biodegradation. Depending on the respective intensity of these coupled phenomena, micropollutants may therefore accumulate at variable concentrations within the surface sludge layer. Sorption and biodegradation phenomena both improve wastewater treatment efficacy. On the other hand, the accumulation of micropollutants within the sludge deposits due to sorption without significant biodegradation may ultimately jeopardize sludge use for land application or nutrients recovery after dredging from the filters to prevent clogging (Peysson & Vulliet, 2013).

In order to estimate the extent of micropollutants retention in French VFCWs, sludge deposits samples from four VFCW plants were analyzed for PPCPs and surfactants. One of the objectives was to identify the micropollutants which would accumulate within the sludge layer and should therefore receive particular attention to control the potential risks associated to land application or nutrients recovery from the dredged sludge. A comparison with literature data published on activated sludges was also done to identify possible specificities or similarities between the two kinds of sludges. The second objective of the study was to evaluate the possible correlations between the accumulation of micropollutants within the sludge layer and: (i) the physicochemical properties of the micropollutants and (ii) the characteristics of the sludge deposits.

III.4.A6.2. Materials and Methods

III.4.A6.2.1. Plants description

Four French VFCWs plants located in the east of France and referenced to as BAG1, BAY, VER and COR were selected to collect the sludge deposits analyzed here. These plants were designed to treat mainly domestic wastewaters from small rural collectivities below 2000 Population Equivalent (PE). VER plant however also received winery effluents

between August and October every year. The plants were designed according to different types of process chains (Table III.A6.1).

Table III.A6.1: Characteristics of the four French VFCW

VFCW plants	Process type designation	Additional treatments	Number of years of operation at sampling date	Nominal capacity (Population Equivalent)	Particular anthropogenic sources
BAG1	<i>Classical French VFCW</i>	No	11	1100	
BAY	<i>AZOE®</i>	Trickling filter	7	1200	Retirement home
VER	<i>AZOE-NP®</i>	Trickling filter and FeCl ₃ injection	11	1100	Winery activities
COR			0.5	1000	

The first type of process chain was the so-called “classical French system”. It comprised sieving operations of the inflow wastewater to remove coarse solids, followed by the aspersion of the influent at the surface of a first and then a second stage of VFCW. Some additional pretreatments were designed and added to this basic chain by the French company SCIRPE, in order to improve the performance:

- ✎ Additional treatment of inflow wastewater on aerobic biological trickling filter (TF) to increase carbon removal and nitrification
- ✎ Injection of FeCl₃ into TF outflow for phosphates precipitation
- ✎ Adjustable level of saturation of the first-stage filter, from fully drained (unsaturated) in the reference classical French system and in AZOE® processes to partially saturated in AZOE-NP® to allow nitrification in the upper aerated zone and denitrification in the lower non-aerated zone (patent EP1857419A1; PCT/EP2012/058119).

The VFCW treatment plants studied here were designed for similar sizes, between 1000 and 1200 PE. They differed from each other however in their number of years of operation (which resulted in different thicknesses of their sludge deposit layers) and in the nature and composition of effluent quality. In particular, VER treatment plant received vineyard effluents in fall, and BAY treatment plant received wastewater from a retirement home year-round.

III.4.A6.2.2. Sampling procedure and characterization of sludge deposits

Surface sludge deposits were sampled between January and March 2015, except for COR plant which was sampled in November 2015. The whole depth of the sludge layers was sampled from five to ten spots randomly distributed at the surface of the first filter in each plant. Samples were treated onsite to extract manually reeds' rhizomes and gravels, and finally mixed together for each site respectively.

All samples were brought to the laboratory within a maximum of 4 hours. They were air-dried at 35°C in thin layer until constant weight, sieved to less than 1 mm to remove any residual gravels and stored at 4°C until analyses. The sludge deposit samples were analyzed for organic matter content (OM) and humic substances content (FULIS+HULIS). Standard laboratory procedures were followed, as described in Kania et al., 2018.

III.4.A6.2.3. Selection of target contaminants

Eleven pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and sixteen surfactants were selected (Tables III.A6.2 and III.A6.3, respectively). The selection of the molecules was based on the suspected presence of the molecules in wastewater. This estimation was done according to the intermediate results from an on-going national investigation survey aimed at the identification of micropollutants in domestic wastewaters and hospital effluents (Chonova et al., 2017).

Table III.A6.2 and III.A6.3 show the values of log K_{ow} collected from the literature for the considered molecules. Octanol-water partition coefficient (K_{ow}) is a parameter classically used to characterize the lipophilic character of a substance. A K_{ow} above 10000 ($\log K_{ow} > 4$) is usually considered to reveal a strong hydrophobicity and high affinity with organic solids (Rogers, 1996). Coefficient K_d corresponds to the partition coefficient between water and sorbent particles at equilibrium assuming a linear sorption isotherm. K_d values given in Table III.A6.2 and III.A6.3 for the different compounds were reported in the literature for activated sludge systems. Like for K_{ow} , value of the limit between high and low sorption was determinate, in order to 500 L.kgMLSS⁻¹ for K_d and 2.67 for $\log K_d$ (Ternes & Joss, 2006). Finally, the k_{biol} parameter, expressing the biodegradation kinetic constant, was also calculated for activated sludge and presented in Table 2 (only for PPCPs). For this constant, low biodegradation was for a $k_{biol} < 0.1$ and a high biodegradation for $k_{biol} > 10$ (Joss et al., 2006; Suárez et al., 2008).

Table III.A6.2: Properties of the pharmaceutical and personal care products (PPCPs)

PPCPs	Use	Solubility in water (mg.L ⁻¹)	pKa	Hydrophobicity and charge at pH=7	Log K _{ow}	K _d * (L.kgDM ⁻¹)	k _{biol} * (L.gDM ⁻¹ .d ⁻¹)
Ciprofloxacin	Antibiotic	30000 ^a	5,9-8,89	Zwitterionic	0.4	19950-20000	0.55
Sulfamethoxazole		610 ^a ; 3942 ^b	1,85-5,6	Anionic	0.5-0.9	11-500	0.19-7.6
Carbamazepine	Anticonvulsant	17,7 ^a	13,9	Non-ionic	2.3-2.5	<1-135	<0.005-5
Econazole	Antifungal	6,46.10 ^{-2 a}	6,77	Non-ionic	5.6	n.a.	n.a.
Salicylic acid	Anti-inflammatory	2240 ^a	2,98-13,6	Anionic	1.1-2.3	2.22	8
Diclofenac		2,37 ^c ; 4,52 ^b	4,15	Hydrophobe, Anionic	4.5-4.8	0.72-701	<0.02-5
Ibuprofen		21 ^a ; 41,1 ^b	4,91	Hydrophile, Anionic	3.5-4.5	0.6-1265	1.33-38
Ketoprofen		51 ^a	4,45	Hydrophobe, Anionic	3.1-5.6	16-790	n.a.
Paracetamol		14000 ^a ; 30350 ^b	9,38	Zwitterion	0.5-0.9	0.4-1160	58-80
Atenolol	Beta blockers	685 ^b ; 13300 ^a	9,67	Hydrophile, Cationic	0.16	0.21-64	1.1-1.9
Propranolol		61,7 ^a ; 228 ^b	9,58	Hydrophile, Cationic	2.6-3.5	343-366	0.36-0.46

n.a.: not available; *Values measured for activated sludge samples

Abegglen et al., 2009 ; Aminot, 2013 ; Arya et al., 2016 ; Golet et al., 2003 ; Joss et al., 2005 ; Joss et al., 2006 ; Lachassagne, 2015 ; Plosz et al., 2010 ; Plosz et al., 2012 ; Radjenovic et al., 2009 ; Suarez et al., 2008 ; Tahar, 2013 ; Urase & Kikuta, 2005 ; Wick et al., 2009.

Table III.A6.3: Properties of surfactants

Surfactants	Use	Description	Charge	Log K _{ow}	Log K _d	K _{biol} (h ⁻¹)
BDDAC	Cleaning and Decontamination	Quaternary ammonium	Cationic	3.9	4-5.6	n.a.
BDTAC				3	3.8-5.5	n.a.
Lauryl pyridinium				0.8	1.7-2.4	n.a.
Stepanquat GA 90	Cosmetics			3.1	2.9-4.6	n.a.
Benzotriazole	Dishwasher detergent	-	-	1.4	n.a.	n.a.
Comperlan 100	Cosmetics	Coconut fatty acid monoethanolamide	Non-ionic	3.8	n.a.	n.a.
Cetyl betain	Cosmetics	Betaine	Zwitterionic	2.4	3.1-4.2	n.a.
Incromine SD	Cosmetics	Stearamidopropyl dimethylamine	Cationic	6.7	3.1-4.5	n.a.
LAS C10	Cleaning and decontamination (industrial and domestic application)	Linear alkylbenzene sulfonate	Anionic	2.0	1.5-2.2	0.04
LAS C11				2.4	2.2-2.7	
LAS C12				2.9	2.2-2.8	
LAS C13				3.4	2.6-3.3	
SDS	Cosmetics	Sodium lauryl sulfate	Anionic	1.6	2.9-3.7	n.a.
Sodium 2-ethylhexyl sulfate				0.9	-0.1-1.6	n.a.
Triton x100	Cleaning and Decontamination (industrial and domestic application)	Alkylphenol polyethoxylates	Non-ionic	4.1	3-3.8	n.a.
Texapon N 701 S	Cosmetics	Sodium laureth sulfate	Anionic	0.3	2.8-3.8	n.a.

n.a.: not available ; SIPIBEL project

III.4.A6.2.4. Analytical methods

Liquid-liquid or solid-liquid extractions followed by liquid-chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) were used to analyze micropollutants. The system used was an Agilent 1290 UPLC coupled to a triple quadrupole mass spectrometer 3200 QTrap from AB Sciex. Data were processed with Analyst 1.5.2. Three different extraction methods were applied to the samples. Regarding ciprofloxacin, the extraction method was adapted from the article of Gago-Ferrero et al. (2015). Surfactants were extracted from sludges using a protocol published by Bergé et al. (2016). Finally, considering pharmaceuticals, the extraction method developed by Peysson & Vulliet (2013) was applied.

III.4.A6.3. Results and discussion

III.4.A6.3.1. Micropollutants in sludge deposits from vertical flow constructed wetlands (VFCW SD)

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)

Table III.A6.4 shows the concentrations of the pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) analyzed in the sludge deposit samples from each plant. It can be seen that the sludge deposits from the different plants exhibited quite different concentrations in each individual PPCP. Sludge deposits from BAY plant showed the highest concentrations of all the PPCPs detected, except for salicylic acid and carbamazepine which were analyzed at the highest concentrations in COR sample.

The PPCPs molecules detected at the highest concentrations were econazole in BAY and VER samples (1277 and 710 ng.g⁻¹ of dry matter respectively) and ciprofloxacin in BAG1 and COR samples (564 and 669 ng.g⁻¹ of dry matter respectively). Other pharmaceuticals, such as carbamazepine, salicylic acid, propranolol and diclofenac, were also detected at significant concentrations in all samples. The highest concentrations of carbamazepine and salicylic acid were found in COR sample (118 and 453 ng.g⁻¹ of dry matter respectively). BAY sample revealed the highest concentration of propranolol with 357 ng.g⁻¹ of dry matter. Diclofenac was found only in BAY sample (at a concentration of 157 ng.g⁻¹ of dry matter).

The other molecules (atenolol, ibuprofen, ketoprofen, paracetamol and sulfamethoxazole) were below the limits of detection (LD) or the limit of quantification (LQ) in all the samples (Annexe V).

Table III.A6.4: PPCPs concentrations analyzed in sludge deposits (this study) and in activated sludge (literature data), expressed in ng.g DM⁻¹

	Sludge deposits from VFCWs				Activated sludge
	BAG1	BAY	VER	COR	
Atenolol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	161 ^b ; 9.82 ^c ; 13.4 ^d ; 10-100 ^g ; 6.3 ^k
Ibuprofen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	15.8 ^b ; 53.5 ^c ; 169 ^d ; 50-4000 ^e ; 100 ^f ; 13 ^h ; 19.6 ^k
Ketoprofen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	200 ^e
Paracetamol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	460 ^h ; 35.6 ^k
Sulfamethoxazole	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	2-35 ^e ; 10-100 ^g ; 22 ^h
Diclofenac	<LOD	157	<LOD	<LOD	27.5 ^a ; 1.65 ^b ; 26.9 ^c ; 28.5 ^d ; 200-8500 ^e ; 99.8 ^k ; 0.07 ^l
Carbamazepine	55	<LOQ	103	118	71.4 ^a ; 10-100 ^g ; 0.9-6030 ^h ; 160 ^h
Econazole	151	1277	710	<LOQ	200 ^e ; 650 ^h
Ciprofloxacin	564	998	316	669	95.7 ^a ; 20-3000 ^e ; 2400 ⁱ ; 2860 ^h
Propranolol	134	357	169	323	38.3 ^a ; 100 ^f ; 150 ^j ; 191 ^k ; 0.17 ^l
Salicylic acid	125	126	179	453	149 ^a ; 929 ^b ; 159 ^c ; 104 ^d ; 300-10000 ^e

LOD : Limit of detection

LOQ : Limit of quantification

^aThomaidi et al., 2016: dewatered activated sludge; Huber et al., 2016: ^bsmall town influent; ^chospital influent; ^dcapital influent; ^eVerlicchi & Zambello., 2014 : secondary sludge ; ^fPomiés et al., 2014 ; ^gSoulier et al., 2011 ; ^hLachassagne, 2015 ;

ⁱLindberg et al., 2006; ^kPomiés, 2013 ; ^lPetrie et al., 2015

Surfactants

Table III.A6.5 shows the surfactants concentrations analyzed in the SD samples. Compared to PPCPs, the surfactants were found at higher concentrations in all the SD samples, probably due to higher concentrations in the inflow wastewaters themselves and especially anionic surfactants (Bergé et al., 2016).

The sludge deposits from VER plant exhibited the highest concentrations of surfactants except for Triton x100. Next were the COR samples which also exhibited high concentrations except for lauryl pyridinium, sodium 2-ethylhexyl sulfate and Tritonx100. Since FeCl₃ addition was operated both in VER and COR, this factor seemed to increase the sorption capacity of sludge deposits. Indeed, Talens-Alessen et al. (2002) have described of the behavior of Fe³⁺ in adsorptive micellar flocculation in the case of the SDS surfactant.

Cationic (BDDAC, BDTAC, lauryl pyridinium), anionic (LAS and sodium 2-ethylhexyl sulfate), and neutral surfactants (Triton x100) were quantified in all the sludge deposits at variable concentrations. The anionic compounds LAS C11, C12 and C13 were the surfactants found at the highest concentrations (101, 153, 213 mg.kg DM⁻¹ respectively in VER sample). Cetyl betyl was detected only in VER sample and at a low

concentration of 0.02 mg.kgDM⁻¹.Texapon was detected only in BAY sample at a concentration of 6.1 mg.kgDM⁻¹.

Table III.A6.5: Surfactants concentrations analyzed in sludge deposits (this study) and in activated sludge (literature data), expressed in mg.kg DM⁻¹

	Sludge deposits from VFCWs				Activated sludge
	BAG1	BAY	VER	COR	
Benzotriazole	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Comperlan 100	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Incromine SD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Stepanquat GA 90	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	
Cetyl betain	<LOD	<LOD	0.02	<LOD	
Texapon N 701 S	<LOD	6.1	<LOD	<LOD	
SDS	<LOD	0.02	<LOD	0.03	
BDDAC	2.2	2.5	15	5.1	
BDTAC	1.7	1.5	44	2.6	
LAS C10	0.9	5.7	50	8.0	4 ^a ; 12 ^b ; 256 ^c
LAS C11	3.1	15	101	22	968 ^c ; 130 ^d
LAS C12	7.4	25	153	33	1058 ^c ; 145 ^d
LAS C13	15	34	213	28	1071 ^c
Lauryl pyridinium	0.2	0.01	0.3	0.02	
Sodium 2-ethylhexyl sulfate	0.03	0.05	0.1	0.05	
Triton x100	0.3	0.1	0.0	0.5	

LOD: Limit of detection

Alvarenga et al., 2015: ^afrom WWTP which serves a big city ; ^bfrom WWTP which serves a small village ; Aparicio et al., 2009 : ^cprimary sludge ; ^dsecondary sludge

III.4.A6.3.2. Comparative accumulation of micropollutants in VFCW SD and activated sludge systems

Although PPCPs concentrations measured in the sludge deposits were in the same order of magnitude as those reported in the literature for activated sludges (AS), a majority of them were found however at slightly lower concentrations in VFCW SD. For example, ciprofloxacin was analyzed at lower concentrations in VFCW SD than in AS (Soulier et al., 2011; Verlicchi & Zambello, 2014; Verlicchi & Zambello, 2015). Atenolol, ibuprofen, ketoprofen, paracetamol and sulfamethoxazole were reported at quantifiable levels in AS (Huber et al., 2016; Pomiès, 2013; Verlicchi & Zambello, 2014) whereas they were below the detection limits in the SD (LOD was of 2, 3, 10 and 16 ng.g DM⁻¹ for sulfamethoxazole, atenolol and ibuprofen, ketoprofen and paracetamol respectively).

Luo et al. (2014) reported that sorption of micropollutants onto sludge material was higher in AS than in other processes such as CWs, due to the vigorous mixing prevailing in AS systems which favors dispersion of the sludge particles inducing higher availability of the sorption sites and thereby increased sorption capacities. In addition, activated sludge processes are intensive systems mostly installed in urban areas and may

therefore receive influents of different natures and compositions than in rural areas. The average age of the population may affect the PPCPs natures and concentrations in wastewaters received on the plants (Huber et al., 2016; Soulier et al., 2011). These observations may explain the particularly high PPCPs concentration found in the sludge deposits from BAY plant with the presence of a retirement area on its catchment. Furthermore, the concentrations of the considered micropollutants within the inflow wastewaters may obviously affect their concentration found in the sludge. Gourdon et al. (2017) reported that salicylic acid, diclofenac ibuprofen, atenolol and carbamazepine were the micropollutants found at highest concentrations in the inflow wastewater received on VER treatment plant. In the treated effluent, they observed that salicylic acid and atenolol were below detection limits ($0.01\mu\text{g.L}^{-1}$) whereas diclofenac, ibuprofene and carbamazepine were found at lower concentrations than in the inflow wastewater. Combined to the results obtained here, these observations suggested that salicylic acid was partly removed by sorption since it was at significant concentrations in the inflow, undetected in the outflow, and present at high concentration within the sludge deposits. Unlike salicylic acid, atenolol was probably removed by biodegradation since the molecule was not detected in the outflow and the sludge deposits although it was significantly present in the inflow. Indeed, k_{biol} for this compound was between 1.1 and $1.9\text{ L.gMLSS}^{-1}.\text{d}^{-1}$ which may explain its relative good biodegradation. In a similar manner, the concentrations of ibuprofene, being smaller in the outflow than in the inflow (Gourdon et al, 2017) suggested its biodegradation rather than its sorption since the molecules was not detected here in the sludge deposits, and its k_{biol} was high (between 1.33 and $38\text{ L.gMLSS}^{-1}.\text{d}^{-1}$).

On the other hand, forced aeration in activated sludge systems may enhance biodegradation of micropollutants (Luo et al., 2014). For VFCW plants, the operating conditions with feed and rest periods can enhance the biodegradation of compounds, notably for ibuprofene, which was sensitive to biodegradation, and can explained the low retention in sludge samples (Verlicchi & Zambello, 2014).

Many parameters may affect the sorption of micropollutants onto sludge materials and thereby explain the differences observed in the analyzed concentrations in samples of different origins. For example, the composition of the wastewater and local environmental conditions may have significant effects. Variations in the concentrations of micropollutants in the inflow wastewater from one plant to another (due to differences in population density or different origins of influent) or over time in each individual plant may modify the sorbed concentration analyzed in the sludge deposits at a given date.

III.4.A6.3.3. Effects of contaminants properties and SD characteristics on sorbed concentrations

Tables III.A6.2 and III.A6.3 show values of K_{ow} coefficient gathered from the literature for the micropollutants of concern. For many of the analyzed micropollutants

the concentrations analyzed in the sludge deposits varied in agreement with the log K_{ow} of the molecules. For example, PPCPs with log K_{ow} below 1.0 such as atenolol, paracetamol and sulfamethoxazole were found below the detection or quantification limits (Table III.A6.4). Surfactants with low values of log K_{ow} such as lauryl pyridinium and sodium 2-ethylhexyl sulfate (0.8 and 0.9 respectively) were also found at low concentrations (below 0.3, 0.1 mg.kg⁻¹) in the sludge deposits. Conversely, compounds such as BDDAC and BTAC, econazole and propranolol, with log K_{ow} values as high as 3.9, 3.1, 5.6 and 2.6-3.5 respectively (Table III.A6.2 and III.A6.3), were analyzed in sludge samples at high concentrations between 15 and 44 mg.kg DM⁻¹. Propranolol has also been shown by Pomiés et al. (2013) to be strongly sorbed onto suspended solids and sludge particles. For salicylic acid, its quite high log K_{ow} may explained its high concentration in all the sludge samples. Moreover, it may also be sorbed by electrostatic interactions in its anionic form, for example with amines or ammonia (Verlicchi & Zambello, 2015).

However, some exceptions to that rule were observed. For example, ibuprofen and ketoprofen were not detected in sludge deposits despite their high log K_{ow} (between 3.5 and 4.5 for ibuprofene and 3.1 and 5.6 for ketoprofene). As already discussed above, this observation can be explained by the high biodegradability of these molecules as reported in many studies (Arya et al., 2016; Pomiés et al., 2013; Pomiés et al., 2015). For example for ibuprofen, k_{biol} was observed in the range 1.33-38. Moreover the biodegradability is enhance by aerobic conditions and in the presence of biodegradable carbon sources (Pomiés, 2014). These conditions would usually prevail in VFCW under normal modes of operation (Avila et al., 2014a), and even more significantly in plants equipped with an aerobic trickling filter such as BAY, VER and COR due to the forced aeration of the TF (Kim et al., 2014) and the production of ammonium oxydase enzymes which have been reported as promoters of cometabolic degradation (Alvarino et al., 2015). In the same way, Incromine SD and Stepanquat GA 90 were also not detected in sludge deposits although they exhibited high log K_{ow} (6.7 and 3.1).

Ciprofloxacin, despite its low log K_{ow} (0.3- 0.4) was found at concentrations above the limits of quantification in all sludge deposits. Ciprofloxacin however was documented in many studies however for its high K_d value (Table 3) and its strong sorption onto activated sludge solids (Arya et al., 2016; Golet et al., 2003; Lachassagne, 2015a). This positively-charged compound may be sorbed via electrostatic interactions with the negatively-charged surfaces of microbial cells (Ternes et al., 2004) or humic substances in the sludge deposits (Aristilde & Sposito, 2013; Xing, 1997).

Carbamazepine was reported in many studies as a very difficult compound to remove in wastewater treatment plants due to low biodegradability and not significant sorption in sludge (Luo et al., 2014; Matamaros et al., 2005; Suárez et al., 2008). But, it was found here at significant concentrations in the sludge deposits (55, 103 and 118 ng.gDM⁻¹ for BAG1, VER and COR samples respectively). The molecule was probably sorbed via electrostatic rather than hydrophobic interactions, notably with negatively charged extracellular polymeric substances in the sludge (Lachassagne et al., 2015). Also,

the remove of diclofenac was particular because it seemed not very subject to sorption and biodegradation and the studies were in contradiction to explain its removal mechanism in the treatment plants (Pomiès et al., 2015) and its elimination depends on operating conditions, physicochemical conditions (pH) and transformation in deconjugable metabolites (De Oliveira et al., 2017; Pomiès et al., 2013).

LAS compounds are the most studied surfactants and several studies have already reported high associated with suspended solids (Bergé et al., 2016) and high sorbed concentrations in sludge material (Aparicio et al., 2009; Petrie et al., 2015; Shon et al., 2006), due to their hydrophobic character (the log K_{ow} values of LAS homologues were in the 2.0–3.4 range). Both the polar head and the hydrophobic chain of the molecules may be involved in sorption processes with distinct fractions of sludge (Yazid, 2010). The number of carbon atoms in the hydrophobic chain of the molecule is considered however as the key factor of its sorption onto particulate organic matter (Yazid, 2010).

A correlation analysis was carried out between the sludge properties (OM and humic substances contents) and the concentrations of each observed micropollutants, and presented in Table III.A6.6. In the case of PPCPs, propanolol, salycilic acid and ciprofloxacin were correlated with OM contents of sludge deposits. On the contrary, econazole was not related to OM contents, but a correlation with humic substances contents was observed, as for ciprofloxacin but in a lesser extent. On the contrary, carbamazepine and salycilic acid were very anti-correlated to humic substances contents. In the case of surfactants, there was no correlation with OM contents. However, BDDAC and BDTAC were correlated with the humic substances contents measured in sludge deposits.

Thus, the amount of micropollutants was not correlated uniformly with the amount of OM and so, not directly with its hydrophobic properties, even if they seemed to play a role in the sorption. Indeed, for propanolol, it was characterized by high log K_{ow} and a significative correlation with the OM quantity was observed. Like for salycilic acid in a lesser extent. The correlations observed between quantities of some molecules and the humic substances contents show that the nature of the OM seemed to play an important role in the phenomena of retention. Indeed, Xing (1997) have already shown that the OM aromaticity level may influence the adsorption of micropollutants. More precisely, Aristilde and Sposito (2013) showed that natural organic matter (especially humic substances) was involved in the retention of antibiotics, especially ciprofloxacin, in soils.

Finally, it was observed the very strong correlation between each retained surfactant molecules, showing a strong correlation in the adsorption of these type of pollutants. If the PPCPs retention in sludge deposits seemed difficult to generalize with regard to the diversity of properties of each molecule, the behavior of surfactants seemed to be more generalizable. This analysis shows the importance of OM in the retention of pollutants, and in a certain extent, its state of aromaticity. But this analysis should be completed with other sludge deposits come from more treatment plants, and related the micropollutants quantities found with more sludge characteristics

Table III.A6.6: Correlation coefficients describing relationship between the concentrations for the studied pharmaceuticals and sludge sample properties

	MO	HULIS + FULIS	Carbamazepine	Salycilic acid	Propranolol	Econazole	Ciprofloxacin	BDDAC	BDTAC	LAS C10	LAS C11	LAS C12	LAS C13
MO	1												
HULIS+FULIS	-0.222	1											
Carbamazepine	-0.055	-0.886	1										
Salycilic acid	0.602	-0.912	0.716	1									
Propranolol	0.974	-0.002	-0.271	0.409	1								
Econazole	0.193	0.753	-0.706	-0.603	0.366	1							
Ciprofloxacin	0.671	0.661	-0.731	-0.048	0.804	0.452	1						
BDDAC	-0.264	0.898	0.584	0.043	-0.362	0.084	-0.767	1					
BDTAC	-0.397	0.640	0.446	-0.155	-0.458	0.184	-0.763	0.980	1				
LAS C10	-0.288	-0.044	0.465	-0.080	-0.356	0.211	-0.715	0.990	0.993	1			
LAS C11	-0.248	0.256	0.483	-0.042	-0.322	0.206	-0.702	0.992	0.987	0.999	1		
LAS C12	-0.261	0.126	0.472	-0.160	-0.332	0.213	-0.703	0.991	0.990	1.000	1.000	1	
LAS C13	-0.336	-0.921	0.404	-0.160	-0.388	0.255	-0.706	0.977	0.996	0.997	0.993	0.995	1

III.4.A6.4. Conclusion

This study evaluate the retention capacity of four deposits coming from different treatment plants on target micropollutants (PPCPs and surfactants). This study shows that organic micropollutants were subject to retention in the deposit: econazole, ciprofloxacin, salicylic acid, propranolol, carbamazepine and diclofenac for PPCPs and Texapon N 701 S, SDS, BDDAC, BDTAC, LAS (C10, C11, C12 and C13), Lauryl pyridinium, sodium 2-ethylhexyl sulfate and Triton x100 for surfactants.

Firstly, some substances were not found, or found in limited quantities, in the sludge deposits. This observation can be explained by their absence or low concentration in the influents, or by their biodegradability illustrated here by k_{biol} constant. Then, among the substances found in sludge deposit, both K_{ow} and K_d should be used in order to explain their retention. In a general way, these molecules, that were not degraded biologically, have K_{ow} and/or K_d higher than undetected ones. The K_{ow} of the substance seems a good global indicator to understand the hydrophobicity of a molecule and its interaction with organic matter, as it seems confirmed with molecules such as propranolol, econazole and cationic surfactants. Moreover, the comparison with studies on activated sludge allowed to explain behaviors of sorbed substances with a low K_{ow} . Indeed, other interactions have been possible between substances and solid phase (represented by K_d) and lead to the sorption of the micropollutants with electrostatic interactions, such as ciprofloxacin. Furthermore, the statistical analysis has shown encouraging results, particularly on the link between sorption of pollutants and complex organic matter.

Thus, the properties of substances and sludge deposit characteristics seem to play an important role in the retention or biodegradation of molecules in the VFCW. However, as pointed out by Matamaros et al. (2005), the diversity and complexity of the mechanisms makes it difficult to understand the primary removal mechanism for each pollutant, and to establish a predictive character.

Finally, this study highlighted the presence of surfactants in very high concentrations compared to PPCPs. Contrary to PPCPs, their sorption behavior seems similar in sludge deposits. In future works, it would be interesting to evaluate the possible negative impact of the surfactants sorption in sludge deposit on the system performance, especially the influence of these compounds on microbial populations present in sludge deposits, which contributed mostly in the VFCW performance.

Acknowledgments

The authors are grateful to SCIRPE and CIFRE (Conventions Industrielles de Formation pour la REcherche) for funding this research project.

A RETENIR

Ce premier diagnostic a permis d'observer que le dépôt présent à la surface des filtres participe à la rétention de polluants, tels que les éléments traces métalliques et les polluants organiques (résidus médicamenteux et détergents). Les détergents ont été retrouvés en concentrations beaucoup plus importantes que les résidus médicamenteux, et du même ordre que certains éléments traces métalliques. Il semble donc primordial de tenir compte de cette catégorie de polluants lors de la valorisation des boues pour l'épandage, mais également d'évaluer leur possible effet négatif sur la performance du système, notamment l'activité microbienne. La variabilité des concentrations en composés organiques retrouvés dans les quatre dépôts étudiés peut être liée à la fois aux concentrations de l'effluent d'entrée et aux particularités du bassin versant où se situe chaque station. C'est le cas notamment de la station traitant les eaux usées d'une maison de retraite et qui est caractérisée par un dépôt de surface dont les concentrations en résidus médicamenteux sont les plus importantes. Les propriétés des polluants et des dépôts ont également une influence sur les concentrations mesurées dans les dépôts. Des composés sensibles à la biodégradation (aténolol, ibuprofène, paracétamol) n'ont pas été retrouvés dans les dépôts. L'alimentation séquentielle avec ses alternances de périodes d'humification et de séchage dans les filtres peut favoriser leur biodégradation. Comme déjà montré dans les stations dites conventionnelles à boues activées, les composés possédant une forte affinité avec la matière organique (constante K_{ow} élevée) sont retrouvés de façon non négligeable dans les dépôts (propanolol, éconazole, détergents cationiques). De plus, la constante K_d a permis de mettre en évidence d'autres types d'interactions pouvant expliquer la rétention de polluants avec une faible constante de K_{ow} (cirpofloxacin). Enfin, des premiers résultats à renforcer ont montré le possible lien entre la rétention des polluants organiques et la matière organique complexe et aromatique.

La mobilisation à l'eau des éléments traces métalliques, sous conditions acides et basiques (pH allant de 1,5 à 12 environ) a été également étudiée. D'une manière générale, la fraction d'éléments traces métalliques lixiviée est relativement faible sous pH neutre. Sous conditions acides ou basiques, des comportements différents ont pu être distingués selon les métaux. Le caractère amphotère du Zn entraîne son relargage à la fois en milieu acide et basique, mais majoritairement en milieu acide (88% du Zn total), par possible dissolution des carbonates et des oxydes de fer et manganèse. Quant aux éléments Cd et Ni qui ne sont pas amphotères, ils sont largement libérés en conditions acides (94% du Cd total et 37% du Ni total), mais également en conditions basiques. Ceci peut s'expliquer par la dissolution des phases porteuses de ces éléments, qui sont les oxydes de fer et manganèse et la matière organique. Enfin, l'élément cuivre principalement lié à la matière organique est majoritairement lixivié sous conditions basiques (64% du cuivre total). La matière organique, sous forme aromatique et humifiée, est lixiviée en conditions basiques (jusqu'à 47% du carbone organique total), mais pratiquement pas à des pH acides et neutres (moins de 4% du carbone organique total). Ainsi, des composés organiques aromatiques sont impliqués dans les réactions de sorption du cuivre.

CONCLUSION GENERALE

Les filières filtres plantés de roseaux verticaux sont devenues les filières phares des petites collectivités pour l'assainissement des eaux usées domestiques en France. Ces filières et leur utilisation devraient continuer d'évoluer car elles représentent une alternative simple à mettre en place, et sont peu impactantes d'un point de vue environnemental comparées à d'autres systèmes d'assainissement. Depuis de nombreuses années, l'enjeu est de mieux comprendre le fonctionnement de ce type de stations de traitement afin d'optimiser leur potentiel épuratoire. Pour cela, l'étude des dépôts constituant la couche de boues formée à la surface des filtres par accumulation des matières en suspension contenues dans les eaux usées est essentielle. En effet, si l'accumulation excessive de boues est un facteur de risque de colmatage des filtres, les dépôts ont aussi un rôle positif dans la performance de traitement, notamment dans la rétention de polluants. Leurs caractéristiques intrinsèques et leur évolution sont pourtant encore peu connues.

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse ont porté sur la caractérisation de dépôts provenant de 14 stations d'épuration à filtres plantés de roseaux à écoulement vertical, se distinguant vis-à-vis de différents paramètres notamment au niveau des conditions opératoires. Les stations sélectionnées regroupent des procédés allant du système français dit classique jusqu'à des systèmes intégrant des traitements additionnels (filtres verticaux combinés à un lit bactérien et/ou un ajout de FeCl_3 et/ou un niveau d'immersion ajustable au sein des filtres). Elles se différencient également par des durées de fonctionnement allant de 6 mois à 11 ans à la date des travaux. Le but recherché dans la sélection d'un panel représentatif et relativement large de stations était d'évaluer les principaux facteurs d'influence, notamment vis-à-vis de la nature et de l'évolution de la matière organique particulaire constitutive des dépôts, ainsi que son rôle dans le fonctionnement du système.

CARACTERISATION DES DEPOTS

Description générale des dépôts

Les dépôts ont été analysés par différentes méthodes pour déterminer leur composition générale, leur structure, la nature de la matière organique particulaire et sa réactivité. D'une manière générale, les résultats ont montré que les dépôts sont riches en matière organique (taux compris entre 50 et 86% en masse sèche) et que leurs fractions minérales sont composées majoritairement de silicium, calcium, aluminium et fer. Les contenus en Si varient de 2,1 à 13,3% de la masse de matière sèche, en Ca de 1,6 à 4,7%, en Al de 0,4 à 3,2% et en Fe de 0,2 à 5,9%. Les nutriments, tels que l'azote et le phosphore, sont également présents dans les dépôts analysés, à des concentrations variant de 1,5 à 4,8 % pour l'azote total (N_{Tot}) et de 0,5 à 2,5 % pour le phosphore (P_{Tot}). Les éléments Mg, Na, K et Mn sont présents à de plus faibles concentrations.

L'étude de la structure physique des dépôts a montré qu'ils sont formés par l'agrégation de microparticules selon des caractéristiques qui leur confèrent une typologie spécifique par rapport à d'autres matériaux analogues tels que les boues activées ou les sols anthropisés. Les dépôts de surface des FPR verticaux sont ainsi

caractérisés par une distribution monomodale de la taille apparente de leurs particules regroupant 90% d'entre elles dans une plage allant d'une quinzaine de μm à 100-200 μm , avec un diamètre de l'ordre de 30 à 60 μm pour la majorité des particules. Ces diamètres apparents correspondent à des agrégats de particules plus petites, avec un taux d'agrégation compris entre 12 et 27 % pour les agrégats dont la cohésion est détruite sous ultrasons.

Les résultats des analyses thermiques, des tests de biodégradation aérobie (respirométrie) et de l'extraction des substances humiques apportent des informations complémentaires et convergentes qui montrent que les dépôts étudiés contiennent à la fois une fraction organique facilement biodégradable et peu humifiée, correspondant à la matière organique fraîche apportée par les eaux usées brutes percolées sur les filtres, et une fraction de matière organique plus évoluée et plus récalcitrante.

Influence de la durée de fonctionnement des stations

La nature et la réactivité de la matière organique particulière analysée dans les dépôts prélevés à un instant donné sur l'ensemble de la profondeur de la couche de boues de surface est influencée par l'apport de surface régulier en matière organique fraîche par les eaux usées entrantes et par les processus d'évolution de la matière (biodégradation, minéralisation, humification).

De plus, on observe que le taux de matière organique diminue dans les dépôts avec la durée de fonctionnement des stations. Au sein de la matière organique, la proportion de la fraction évoluée tend à augmenter, ainsi que l'aromaticité et l'humification de cette fraction. Au-delà d'une durée de fonctionnement estimée de l'ordre de deux à trois ans, les effets du temps ne sont plus observables et un état d'équilibre apparent est atteint.

Influence de la mise en œuvre de traitements additionnels

D'une manière générale, les dépôts provenant de stations bénéficiant d'une injection de FeCl_3 ont logiquement des teneurs en Fe et P plus élevées que les autres, ce qui montre l'efficacité du traitement par injection de FeCl_3 . De plus, d'une manière moins significative mais à souligner tout de même, les taux de P mesurés dans les dépôts de stations bénéficiant d'un lit bactérien sont également plus élevés que dans les stations du système classique. L'accumulation du P dans le biofilm présent dans le lit bactérien, le décrochage de ce biofilm au cours du temps et son accumulation à la surface du filtre peuvent expliquer cette observation.

Au cours du jeune âge des stations, les traitements additionnels jouent également un rôle sur la composition et l'état de la matière constitutive des dépôts. Ainsi, le taux d'humification et la proportion de matière organique évoluée (humifiée et récalcitrante) des dépôts de stations jeunes semblent plus faibles dans les systèmes classiques que dans les systèmes avec traitements additionnels. Les dépôts des stations jeunes classiques ont des caractéristiques proches de celles des matières en suspension fraîches apportées par les eaux usées. Les traitements additionnels permettent une évolution de la matière entrante dans le filtre avant son dépôt et conduisent dans le jeune âge des stations à des

dépôts dont les caractéristiques tendent à se rapprocher de celles des dépôts de stations matures.

D'autre part, toujours au cours du jeune âge des stations, on observe que l'injection de FeCl_3 conduit dans les dépôts à des teneurs en azote plus élevées (N_{Tot} de l'ordre de 4% des MS contre 1,5 - 2,5%). De même au niveau des propriétés physiques, l'injection de FeCl_3 conduit lors du jeune âge à des dépôts présentant un taux d'agrégation légèrement plus élevé (17%) que celui observé dans les dépôts provenant des stations jeunes classiques (inférieur à 14%), dont la distribution granulométrique est proche de celle des matières en suspension des eaux usées entrantes.

Typologie des dépôts

L'ensemble des analyses a permis de distinguer parmi les 14 échantillons étudiés deux typologies de dépôts sur la base de leurs caractéristiques, tant au niveau de la composition élémentaire, qu'au niveau de la nature et la réactivité de la matière organique particulaire. Un premier type regroupe les dépôts issus de stations jeunes (égale ou inférieure à un an de fonctionnement). Le deuxième rassemble les dépôts de stations plus matures. Les différences observées au niveau de la maturité et de la stabilité de la matière organique entre les deux types de dépôts jeunes et matures témoignent d'une évolution de la matière organique sur les filtres, notamment son humification. Les dépôts issus de l'une des stations parmi les 14 étudiées se sont avérés présenter des caractéristiques ne permettant de les associer à aucun de ces deux typologie. Cette station avait été identifiée comme présentant un fonctionnement très différent des autres, avec notamment une accumulation en surface de filtre de lingettes en quantités très élevées, conduisant à un écoulement perturbé et donc des situations fréquentes et longues de filtres noyés. Les analyses des dépôts de cette station ayant donné des résultats distincts de ceux des autres stations, le comportement très particulier de la station a été confirmé

Processus d'évolution de la matière organique particulaire le long de la chaîne de traitement dans un filtre planté de roseaux

Afin d'étudier les processus de transformation de la matière organique particulaire dans le filtre planté de roseaux, des analyses ont été réalisées sur les dépôts de deux stations de type AZOE-NP®, mettant toutes deux en œuvre un lit bactérien et une étape d'injection de chlorure ferrique, mais se différenciant par leurs durées de fonctionnement (6mois pour l'une, 11 ans pour l'autre au moment des prélèvements). Pour ces deux stations, les matières en suspension de l'effluent ont été prélevées pour analyse en entrée de station et, pour une seule des stations, à deux étapes de la chaîne de traitement. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus par analyse des dépôts de surface de la station correspondante.

Les résultats ont montré une signature de la matière organique particulaire des MES en entrée de station très différentes à la fois de celles des MES prélevées aux différentes étapes du procédé et de celles des dépôts de surface prélevés sur le filtre. La matière organique des MES d'entrée est constituée majoritairement de composés réactifs (sur la base des analyses thermiques) et facilement biodégradables, correspondant à de

la matière organique fraîche, des métabolites microbiens, et plus généralement à des composés organiques fortement oxygénés. Au contraire, la matière organique des autres échantillons présente des proportions approximativement égales en composés réactifs et composés récalcitrants montrant une évolution de la matière au cours du process. Plus précisément les dépôts de surface ont une matière relativement riche en structures aromatiques, tels que les composés humiques, fulviques et la lignine. Ainsi, ces résultats révèlent le vieillissement de la matière organique par les processus de minéralisation et d'humification, qui s'opère entre la POM de l'effluent d'entrée et celle présente sur le filtre.

Par ailleurs, on observe que la matière organique des dépôts de surface de la station mature ne présente plus de composés carbonés solubles facilement lessivables. En termes opérationnels, on peut donc conclure que le transport dans la partie inférieure saturée du filtre de composés organiques solubles susceptibles de servir de sources de carbone pour la dénitrification sera alors directement lié aux apports réguliers de matière organique fraîche contenue dans les eaux usées percolées sur le filtre. Afin d'éviter des conditions carencées en carbone, un bon contrôle de l'action de minéralisation du lit bactérien dans les stations qui en sont équipées paraît donc judicieux.

En effet, plusieurs processus s'opérant dans le lit bactérien ont été mis en évidence, avec une hydrolyse d'une partie de la matière organique, qui sera lessivée et/ou dégradée ensuite sur le filtre et une minéralisation des composés organiques les plus facilement biodégradables et formation. De plus, le détachement de l'excès de biofilm, qui est une matière organique particulière complexe et agrégée, et qui se retrouve en sortie du lit bactérien contribue au processus d'humification.

ROLE DES DEPOTS DE SURFACE DANS LA RETENTION/LIBERATION DES MICROPOLLUANTS

Rôle épuratoire

La percolation des eaux usées dans les systèmes de filtres plantés à écoulement vertical confère à la couche de boues de surface un rôle de barrière perméable réactive. Les caractéristiques des dépôts formant cette couche vont gouverner les propriétés de ce compartiment particulier du système d'épuration. La couche de surface est le siège phénomènes de sorption, partage, solubilisation / précipitation, biodégradation, etc. La composition des fractions organiques et minérales des dépôts va jouer un rôle déterminant, notamment dans les phénomènes de sorption de micropolluants organiques ou minéraux (éléments traces métalliques).

Les phénomènes de sorption contribuent aux performances opératoires des filtres plantés en retenant dans la couche de boues les micropolluants contenus au départ dans les eaux usées. La durée d'opération d'une station FPR a un effet direct sur les flux de polluants apportés au système et donc potentiellement sur l'accumulation des nutriments (P, N) et surtout des éléments traces métalliques qui sont non biodégradables. Les caractéristiques des dépôts gouvernent quant à elles leur capacité de rétention. Un premier diagnostic a donc été réalisé sur quatre stations FPR pour évaluer la capacité de rétention des dépôts de différents types vis-à-vis d'une sélection de micropolluants

(éléments traces métalliques et polluants organiques de types résidus médicamenteux et détergents).

Les résultats ont montré que, parmi les polluants suivis, les détergents sont ceux qui sont analysés aux concentrations les plus élevées dans les dépôts de surface, bien supérieures à celles des résidus médicamenteux, et du même ordre de grandeur que certains éléments traces métalliques. Les résidus médicamenteux analysés dans les dépôts à des teneurs supérieures aux limites de détection sont, parmi les molécules recherchées : l'éconazole, la ciprofloxacine, l'acide salicylique, le propranolol, la carbamazépine et le diclofénac. La variabilité des concentrations retrouvées dans les quatre dépôts étudiés peut être liée à la fois aux concentrations des micropolluants dans l'effluent d'entrée, aux charges hydrauliques appliquées, aux propriétés des polluants (hydrophobicité, biodégradabilité) et aux caractéristiques des dépôts. En effet, les composés étudiés ayant une constante K_{ow} élevée, signifiant leur hydrophobicité, se retrouvent retenus dans les boues, c'est le cas des détergents BDDAC et BTAC, et des composés pharmaceutiques econazole et propranolol. La constante K_d permet également d'expliquer la rétention de certains composés comme la ciprofloxacine. Par ailleurs, on constate logiquement que les composés sensibles à la biodégradation (aténolol, ibuprofène, paracétamol) n'ont pas été retrouvés dans les dépôts.

Risques de libération

Les boues, par leur contenu en micropolluants, peuvent représenter un danger potentiel pour l'environnement, que ce soit sur le filtre par une remobilisation des polluants après un dysfonctionnement de la station et leur lixiviation à travers le filtre vers le milieu récepteur, ou après extraction des boues et leur épandage sur les sols agricoles. Les micropolluants accumulés par les dépôts sont susceptibles d'être remobilisés par contact avec un flux d'eau moins chargée (par exemple de l'eau de pluie). La solubilité des éléments traces métalliques étant connue pour être principalement gouvernée par le pH, des essais de laboratoire ont donc été conduits pour déterminer son influence sur la lixiviation des dépôts. La distribution des métaux dans le dépôt a au préalable été évaluée par extractions séquentielles, puis des tests de neutralisation acide et basique ont été réalisés avec suivi des concentrations en éléments lixiviés à l'équilibre. D'une manière générale, la proportion d'éléments traces métalliques libérée est faible à très faible à pH voisin de la neutralité. Sous conditions extrêmes, des comportements différents ont pu être distingués selon les métaux. Les éléments amphotères tels que Al, Zn et Cr sont logiquement libérés en solution à pH acide et à pH alcalin. Ceci est cependant le cas aussi pour Cd, Ni et Cu bien que ces éléments ne soient pas amphotères. L'association du Cd principalement aux oxydes de fer et de manganèse dans les dépôts peut expliquer ce comportement. Le Ni est également lié aux oxydes de fer et de manganèse, mais dans une proportion deux fois moindre que le Cd. Il est en revanche lié à la matière organique en proportion équivalente. Quant au cuivre, il s'avère essentiellement lié à la matière organique des dépôts, D'autre part, il a été observé que la matière organique est lixiviée très faiblement en conditions acides et neutres (moins de 4% du carbone organique total), mais de manière bien plus intense en conditions

basiques (jusqu'à 47% du carbone organique total). Les analyses montrent en outre que la MO lixiviée est alors largement sous forme aromatique, d'après les indices spectrométriques utilisés. On peut donc conclure que la libération du cuivre (et partiellement celles du Cd et du Ni) est gouvernée par la lixiviation de la matière organique humifiée.

Ainsi, pour modéliser ces dépôts le plus finement possible, par des modèles géochimiques, il est nécessaire de prendre en compte la matière organique comme phase porteuses.

CONCLUSION GENERALE OPERATIONNELLE

L'ensemble des résultats obtenus doivent permettre d'apporter une meilleure expertise sur le suivi des filtres plantés de roseaux, et de mieux appréhender des problématiques, comme par exemple celles du fonctionnement du système, à travers l'étude de la couche de boue.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus dans ces travaux, cinq paramètres principaux ont été sélectionnés selon la simplicité de l'analyse à mettre en place, leur pertinence et le niveau d'informations apportées sur l'état de la matière organique particulière constitutive. La Figure A illustre l'évolution de ces paramètres en fonction de la durée de fonctionnement des stations qui nous paraît un paramètre simple pour l'opérateur. Les représentations obtenues permettent de définir pour chaque paramètre des plages de valeurs caractéristiques de l'état qu'atteignent les dépôts dans les 14 stations étudiées dans la thèse représentatives des différentes conditions opératoires des systèmes français avec ou sans traitements additionnels. Pour une station FPR à écoulement vertical d'une durée de fonctionnement donnée (dans la plage étudiée comprise entre 0 et 11 ans), les graphes de la Figure A donnent les valeurs attendues des différents paramètres indicatives d'un bon fonctionnement. Une valeur significativement éloignée de la zone attendue peuvent être révélatrice d'un dysfonctionnement probable, pouvant conduire à la réalisation d'un diagnostic de la station.

Ainsi, la première étape est de mesurer le taux de matière organique. Comme le montre la Figure A.1, les dépôts de boues peuvent présenter un taux de matière organique assez variable (zone encadrée). Il ne semble pas problématique d'avoir un taux inférieur à la plage donnée (zone verte). Cependant, une boue présentant un taux de matière organique supérieur à cette plage de valeurs après plus de trois de fonctionnement peut être signe d'un dysfonctionnement lié à la station, entraînant une mauvaise minéralisation de la matière organique apportée sur le filtre et donc un fort taux de matière organique.

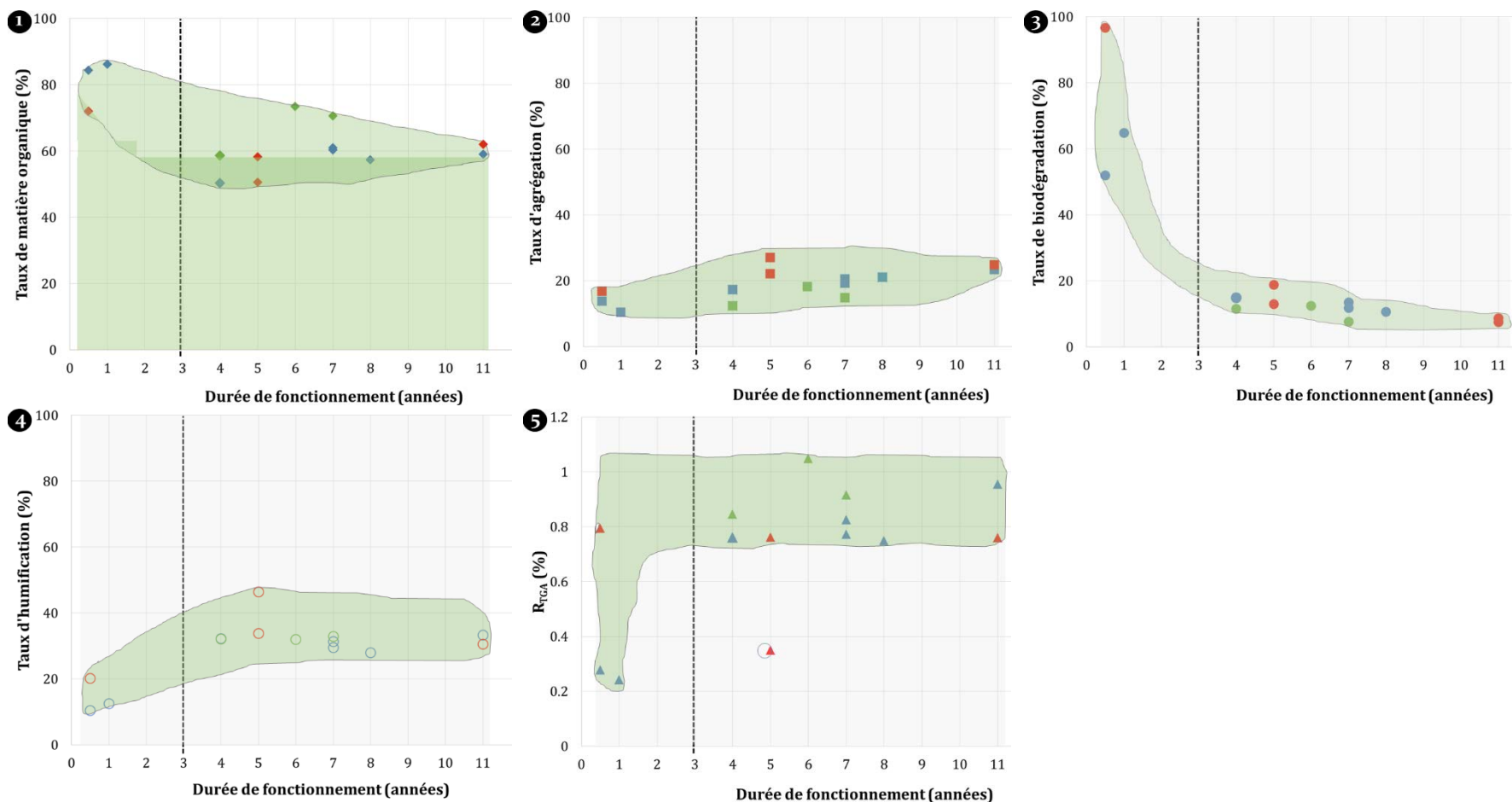
L'agréation de la matière est la conséquence d'une matière organique qui se transforme par minéralisation et humification, qui est indispensable à la performance du système. En effet, une structuration du milieu et donc une porosité qui augmente permet une meilleure infiltration de l'eau. De plus, l'agréation entraîne une meilleure rétention

des polluants, notamment les éléments traces métalliques. L'agrégation peut donc être un indicateur pertinent de l'évolution de la matière organique. Le taux d'agrégation des dépôts étudiés est compris entre 15 et 30% (Figure A.2). En dessous de 15%, pour des boues avec plus de trois de fonctionnement, l'agrégation nous semble insuffisante et pourrait témoigner d'un dysfonctionnement de la station. Cependant, au-dessus de 30%, nous ne pouvons pas savoir si ce taux pourrait entraîner des problèmes sur la performance car une agrégation trop importante peut provoquer un colmatage du système.

Au niveau de l'état de la matière organique particulaire, c'est-à-dire maturation (taux d'humification) et stabilité (taux de biodégradation), il s'avère qu'un taux de biodégradation élevé (au-dessus de 50% environ, Figure A.3) et un taux d'humification faible (en dessous de 20%, Figure A.4) permettront de souligner le côté très jeune du dépôt, mais pourront également signifier un possible dysfonctionnement de la station. Cependant, si le taux d'humification dépasse les 40%, nous ne sommes pas en mesure de garantir que le filtre fonctionnera correctement. En effet, la présence majoritaire de complexes récalcitrants, notamment des substances dites humiques, et qui subiraient que partiellement la minéralisation secondaire, pourraient entraîner un colmatage à la surface du filtre. De plus, cela peut poser également un problème au niveau de la dénitrification dans le fond du filtre car limitant la source de carbone. Cependant l'apport de matière organique fraîche apportée continuellement par les matières en suspension entrantes et leur hydrolyse et lixiviation vers le fond du filtre devrait permettre de garantir une source de carbone pour la dénitrification.

Enfin, le R_{TGA} provenant de l'analyse thermique est compris entre 0,2 et 1,1. Il s'avère être un paramètre pertinent car il peut mettre en évidence un dysfonctionnement de la station, comme présenté sur la Figure A.5, et des boues jeunes.

En conclusion, pour connaître l'état de la boue à la surface d'un FPR, l'analyse thermique semble apporter de nombreuses informations, tant au niveau du taux de matière organique, mais également sur sa composition et sa réactivité. Des compléments peuvent être apportés par les analyses d'évaluation de la biodégradabilité et d'humification, mais sont plus complexes à mettre en place.



[Figure A] Marqueurs d'évolution de la matière organique dans les dépôts de filtres plantés verticaux avec (1) le taux de matière organique, (2) le taux d'agrégation, (3) le taux de biodégradation, (4) le taux d'humification et (5) R_{TGA} . Avec en zone verte, les caractéristiques des boues en conditions « normales » de fonctionnement.

PERSPECTIVES

Dans un premier temps, au vue des différences observables entre les dépôts dits jeunes (provenant de stations de moins d'un an de fonctionnement), il serait intéressant de compléter ce travail comparatif par des dépôts de boue provenant d'une station AZOE® de moins de 3 ans de fonctionnement pour compléter les données sur des stations mises en fonctionnement (<1 an) et sur des stations après 1 à 2 ans de fonctionnement.

A partir des résultats accumulés par ce travail, et celui précédent de Boram Kim (Kim, 2014), et plus notamment, il est désormais possible d'envisager la modélisation des processus bio-physicochimiques se déroulant dans le dépôt à l'aide de logiciels de modélisation géochimique, tel que PhreeqC ou WHAM. Ce travail permettrait une description plus fine de l'évolution de la matière organique dans le dépôt, mais dans une vision plus large, un progrès et un apport considérable dans la description et la compréhension des filtres plantés de roseaux.

De plus, à partir des résultats montrant un probable lessivage de la matière organique soluble contenue dans les dépôts, il serait intéressant de vérifier ces hypothèses sur le relargage de la matière organique à partir d'essai pilote, notamment dans un objectif de dénitrification qui s'opère dans le filtre.

Enfin, d'après les résultats présentés ici, les couches de boue des FPR participent à la rétention de polluants organiques et métalliques cibles. Il serait intéressant de renforcer notre étude avec un bilan entrée-sortie 24h sur ces micropolluants cibles suivie d'une analyse des boues. Egalement, dans la même logique que les éléments traces métalliques, étudier la possible lixiviation ou désorption des polluants organiques contenus dans les dépôts de surface, avec notamment la possible influence de la matière organique et sa composition sur la lixiviation de ces éléments. Par ailleurs, il serait nécessaire d'évaluer l'impact des détergents, au vue de leur quantité élevée retrouvée dans les dépôts, sur les flores microbiennes présentes dans le milieu. Enfin, déterminer les K_d relatives aux micropolluants dans les dépôts de surface des filtres plantés de roseaux.

REFERENCES

[A]

- Achour, F. 2008. Caractérisation de la Matière Organique dans les Ordures Ménagères - Recherche d'Indicateurs de Stabilité in : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain, Université de Lyon, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Lyon, pp. 173.
- AFNOR, 2007. Norme NF EN 15169. Caractérisation des déchets - Détermination de la perte au feu des déchets, des boues et des sédiments .
- AFNOR. 2011. Norme FD P16-004: Rôle potentiel des végétaux lors du traitement et du rejet des eaux usées.
- Albrecht, R. 2007. Co-Compostage de Boues de station d'épuration et de Déchets Verts in: Biosciences de l'environnement, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III. Marseille, pp. 189.
- Almendros, G., Sanz, J. 1992. A structural study of alkyl polymers in soil. after perborate degradation of humin. *Geoderma*, 53, 79-95.
- Alvarenga, P., Mourinha, C., Farto, M., Santos, T., Palma, P., Sengo, J., Morais, M.C., Cunha-Queda, C. 2015. Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors. *Waste management*, 40, 44-52.
- Alvarez-Puebla, R., Valenzuela-Calahorra, C., Garrido, J. 2006. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation : A molecular modelling approach. *Science of The Total Environment*, 358(1-3), 243-254.
- Alvarino, T., Suarez, S., Katsou, E., Vazquez-Padin, J., Lema, J.M., Omil, F. 2015. Removal of PPCPs from the sludge supernatant in a one stage nitrification/anammox process. *Water research*, 68, 701-9.
- Aminot, Y. 2013. Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne : application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV. in: *Chimie Analytique et Environnement*, Université Bordeaux 1. Bordeaux, pp. 496.
- Amir, S. 2005. Contribution à la Valorisation de Boues de stations d'épuration par Compostage. in: *Sciences agronomiques*, Institut national polytechnique de Toulouse. Toulouse, pp. 312.
- An, J., Jho, E.H., Nam, K. 2015. Effect of dissolved humic acid on the Pb bioavailability in soil solution and its consequence on ecological risk. *Journal of hazardous materials*, 286, 236-41.
- Andersson, S. 2009. Characterization of bacterial biofilms for wastewater treatment. PhD thesis, School of Biotechnology, Royal Institute of Technology (KTH) - Sweden, 1-63.
- Andreux, F., Munier-Lamy, C. 1994. Génèse et propriétés des substances humiques. Masson edition, Paris.
- Angers, D.A., Recous, S., Aita, C. 1997. Fate of carbon and nitrogen in water-stable aggregates during decomposition of ¹³C¹⁵N-labelled wheat straw in situ. *European Journal of Soil Science*, 48, 295-300.

- Aparicio, I., Santos, J.L., Alonso, E. 2009. Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain. *Waste management*, 29(5), 1747-53.
- Aristilde, L., Sposito, G. 2013. Complexes of the antimicrobial ciprofloxacin with soil, peat, and aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 32, 1467-1478.
- Arya, V., Philip, L., Murty Bhallamudi, S. 2016. Performance of suspended and attached growth bioreactors for the removal of cationic and anionic pharmaceuticals. *Chemical Engineering Journal* 284, 1295-1307.
- Avila, C., Bayona, J.M., Martín, I., Salas, J.J., García, J. 2014a. Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. *Ecological Engineering*, 80, 108-116.
- Avila, C., Nivala, J., Olsson, L., Kassa, K., Headley, T., Mueller, R.A., Bayona, J.M., Garcia, J. 2014b. Emerging organic contaminants in vertical subsurface flow constructed wetlands: influence of media size, loading frequency and use of active aeration. *The Science of the total environment*, 494-495, 211-7.

[B]

- Baccot, C. 2016. Etude du potentiel de valorisation énergétique de la matière de composés organiques extraits de lixiviats de déchets ménagers. in: *Sciences Environnementales Université de Limoges*. Limoges, pp. 319.
- Badin, A.-L. 2009. Répartition et influence de la matière organique et des microorganismes sur l'agrégation et le relargage de polluants dans des sédiments in: *Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain*, Université de Lyon, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Lyon, pp. 238.
- Badin, A.-L., Méderel, G., Béchet, B., Borschneck, D., Delolme, C. 2009. Study of the aggregation of the surface layer of Technosols from stormwater infiltration basins using grain size analyses with laser diffractometry. *Geoderma*, 153(1-2), 163-171.
- Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T. 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water research* 94, 257-279.
- Barré, P., Plante, A.F., Cécillon, L., Lutfalla, S., Baudin, F., Bernard, S., Christensen, B.T., Eglin, T., Fernandez, J.M., Houot, S., Kätterer, K., Le Guillou, C., Macdonald, A., van Oort, F., Chenu, C. 2016. The energetic and chemical signatures of persistent soil organic matter *Biogeochemistry*, 130, 1-12.
- Batt, A.L., Bruce, I.B., Aga, D.S. 2006. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. *Environmental Pollution*, 142(2), 295-302.
- Bayard, R., Gachet, C., Achour, F., De Brauer, C., Gourdon, R. 2005. Organic matter stabilization of MSW sorted waste under simulation bioreactors. Tenth international waste management and landfill symposium, Cagliari, Italie, October 2005.
- Beare, M.H., Hendrix, P.F., Coleman, D.C. 1994. Water-stable aggregates and organic matter fractions in conventional and no-tillage soils. *Soil Science Society of America Journal*, 58, 777-786.
- Bellin, I. 2016. L'épuration végétalisée s'ouvre à de nouveaux marchés. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 390, 67-76.

- Bergé, A., Giroud, B., Wiest, L., Domenjoud, B., Gonzalez-Ospina, A., Vulliet, E. 2016. Development of a multiple-class analytical method based on the use of synthetic matrices for the simultaneous determination of commonly used commercial surfactants in wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1450, 64-75.
- Birdwell, J.E., Engel, A.S. 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 41(3), 270-280.
- Bo, L., Feng, L., Fu, J., Li, X., Li, P., Zhang, Y. 2015. The fate of typical pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Xi'an city in China. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), 2203-2211.
- Bois, P., Laurent, J., Nuel, M., Wanko, A. 2015. Indicateurs de Colmatage de FPR à EV. Etude comparative de 4 stations de traitement après 10 ans de fonctionnement. *TSM Ingénierie écologique*, 9, 43-55.
- Boix-Fayos, C., Calvo-Cases, A., Imeson, A.C., Soriano-Soto, M.D. 2001. Influence of soil properties on the aggregation and the use of aggregate size and stability as land degradation indicators. *Catena*, 44, 47-67.
- Boucher, V., Revel, J.C., Guirese, M., Kaemmerer, M., Bailly, J.R. 1999. Water, Air, and Soil Pollution, 112(3/4), 229-239.
- Boutin, C. 1987. Domestic wastewater treatment in tanks planted with rooted macrophytes: case study ; description of the system ; design criteria and efficiency. *Water Science and technology*, 19(10), 29-40.
- Boutin, C., Esser, D., Molle, P., Liénard, A. 2000. Les filtres et lits plantés de roseaux en traitement d'eaux usées - Perspectives pour le traitement d'eaux pluviales. Les rendez-vous du GRAIE. Le traitement des eaux par macrophytes. Perspectives pour les eaux pluviales. Le Bourget-du-Lac, France., 1-19.
- Brewer, L.J., Sullivan, D.M. 2003. Maturity and Stability Evaluation of Composted Yard Trimmings. *Compost Science & Utilization*, 11(2), 96-112.
- Bronick, C.J., Lal, R. 2005. Soil structure and management: a review. *Geoderma*, 124(1-2), 3-22.
- Bruland, K.W. 1992. Complexation of cadmium by natural organic ligands in the central North Pacific. *Limnology and Oceanography*, 37(5), 1008-1017.
- Burdon, J. 2001. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil science*, 166, 752-769.
- Busnot, A., Busnot, F., Le Querler, J.F., Yazbeck, J. 1995. Caractérisation de matériel humique, d'origine terrestre de la région Bas-Normande. *Thermochimica Acta*, 254, 319-330.

[C]

- Caicedo, P.V., Rahman, K.Z., Kusch, P., Blumberg, M., Paschke, A., Janzen, W., Schüürmann, G. 2015. Comparison of heavy metal content in two sludge drying reed beds of different age. *Ecological Engineering*, 74, 48-55.
- Calvet, R. 2003. *Le Sol. Propriétés et fonctions (tome1)*. Eds France Agricole, 456 p.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompарт, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T. 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water research*, 38(12), 2918-26.
- Carvalho, P.N., Carlos, A.A., Hans, B. 2017. Constructed Wetlands for Water Treatment: New Developments. *Water*, 9(6), 397.

- Caselles-Osorio, A., Puigagut, J., Segu, E., Vaello, N., Granes, F., Garcia, D., Garcia, J. 2007. Solids accumulation in six full-scale subsurface flow constructed wetlands. *Water research*, 41(6), 1388-98.
- Chatain, V., Bayard, R., Sanchez, F., Moszkowicz, P., Gourdon, R.,. 2005. Effect of Indigenous bacterial activity mobilisation under anaerobic conditions. *Environment International*, 31(2), 221-226.
- Chatain, V., Blanc, D., Borschneck, D., Delolme, C. 2013. Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. *Environmental science and pollution research international*, 20(1), 66-74.
- Chazarenc, F., Merlin, G. 2005. Influence of surface layer on hydrology and biology of gravel bed vertical flow constructed wetlands. *Water science and technology*, 15(n°9), 91-97.
- Chefetz, B., Tarchitzky, J., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Chen, Y. 2002. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 129-141.
- Chen, J., Mu, L., Cai, J., Yin, H., Song, X., Li, A. 2015. Thermal characteristics and kinetics of refining and chemicals wastewater, lignite and their blends during combustion. *Energy Conversion and Management*, 100, 201-211.
- Chen, Q., Liu, D., Chen, Y., Wei, J., Dai, W. 2016. Effect of mariculture on sediment grain size and its potential environmental significance in Sishili Bay, Yellow Sea, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(20), 1-9.
- Chen, M., Pang, L., Blanc, D., Gautier, M., Gourdon, R. and Mehu, J. Characterization of sewage sludge ash and technical and environmental evaluation for potential utilization as secondary raw materials in construction. In *Proceedings of 3rd International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, May 17-19, 2010, Beijing, China.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K. 2003. Fluorescence Excitation-Emission matrix integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental science & technology*, 37, 5701 - 5710.
- Chenu, C., Le Bissonnais, Y., Arrouays, D. 2000. Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Science Society America Journal*, 64, 1479-1486.
- Chin, YP, Aiken, G., O'Loughlin, E. 1994. Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28 (11), 1853-1858.
- Chipasa, K.B. 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste management*, 23(2), 135-143.
- Chonova, T., Lecomte, V., Bertrand-Krajewski, J.L., Bouchez, A., Labanowski, J., Dagot, C., Lévi, Y., Perrodin, Y., Wiest, L., Gonzalez-Ospina, A., Cournoyer, B., Sebastian, C. 2017. The SIPIBEL project: treatment of hospital and urban wastewater in a conventional urban wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miège, C., Lagarrigue, C., Coquery, M. 2011. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Science & Technology*, 63(1), 57.
- Clara, M., Strenn, B., Saracevic, E., Kreuzinger, N., 2004. Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere*, 56, 843-851.

- Cocozza, C., D'Orazio, V., Miano, T.M., Shotyk, W. 2003. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Organic Geochemistry*, 34, 49-60.
- Collard, M., Teychene, B., Lemee, L. 2017. Comparison of three different wastewater sludge and their respective drying processes: Solar, thermal and reed beds - Impact on organic matter characteristics. *Journal of environmental management*, 203(Pt 2), 760-767.
- Cooper, P., Green, B. 1995. Reed bed treatment systems for sewage treatment in the United Kingdom - The first 10 years experience. *Water Science and technology*, 32(3), 317-327.
- Coquery, M., Pomies, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.M. 2011. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux - Projet AMPERES (Analyse des micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles). *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 25-43.
- Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J., Maneiro Franco, E., De Jager, A., Rulkens, W. 2002. Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere*, 48, 919-931.

[D]

- Da Silva, I.S., Abate, G., Lichtig, J., Masini, J.C. 2002. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in Sao Paulo state, Brazil. *Applied geochemistry*, 17, 105-116.
- Davis, J.A. 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 619-691.
- De Clercq, T., Heiling, M., Dercon, G., Resch, C., Aigner, M., Mayer, L., Mao, Y., Elsen, A., Steier, P., Leifeld, J., Merckx, R. 2015. Predicting soil organic matter stability in agricultural fields through carbon and nitrogen stable isotopes. *Soil Biology and Biochemistry*, 88, 29-38.
- De Oliveira, T., Guegan, R., Thiebault, T., Milbeau, C.L., Muller, F., Teixeira, V., Giovanela, M., Boussafir, M. 2017. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of hazardous materials*, 323(Pt A), 558-566.
- Denef, K., Six, J., Bossuyt, H., Frey, S.D., Elliott, E.T., Merckx, R., Paustian, K. 2001. Influence of dry-wet cycles on the interrelationship between aggregate, particulate organic matter, and microbial community dynamics. *Soil Biology & Biochemistry*, 33, 1599-1611.
- Deshmukh, A. P., Pacheco, C., Hay, M. B., Myneni, S. C. B. 2007. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. part 2, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14), 3533-3544.
- Di Luca, G.A., Maine, M.A., Mufarrege, M.M., Hadad, H.R., Sánchez, G.C., Bonetto, C.A. 2011. Metal retention and distribution in the sediment of a constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 37(9), 1267-1275.
- Díaz, E., Roldán, A., Lax, A., Albaladejo, J. 1994. Formation of stable aggregates in degraded soil by amendment with urban refuse and peat. *Geoderma*, 63, 277-288.

- Dordio, A.V., Carvalho, A.J. 2013. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of hazardous materials*, 252-253, 272-92.
- Drapeau, C., Delolme, C., Chatain, V., Gautier, M., Blanc, D., Benzaazoua, M., Lassabatère, L. 2017. Spatial and Temporal Stability of Major and Trace Element Leaching in Urban Stormwater Sediments. *Open Journal of Soil Science*, 07(11), 347-365.
- Du, Y.J., Wei, M.L., Reddy, K.R., Liu, Z.P., Jin, F. 2014. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 271, 131-40.
- Dua, M., Singh, A., Sethunathan, N., Johri, A.K. 2002. Biotechnology and bioremediation: successes and limitations. *Applied microbiology and biotechnology*, 59(2-3), 143-52.
- Dudal Y., Gerard F. 2004. Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications, *Earth-Science Reviews*, 66(3-4), p. 199_216.

[E]

- Edwards, A.P., Bremner, J.M. 1967. Microaggregates in soils. *Journal of Soil Science*, 18(1), 64-73.
- El Fels, L., Zamama, M., El Asli, A., Hafidi, M. 2014. Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocelulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 87, 128-137.
- El Samrani, A. 2003. Traitement des eaux pluviales par coagulation - flocculation (Stormwater treatment by coagulation - flocculation). PhD thesis, Geosciences of Environment, Polytechnique National Institute of Lorraine - Vandoeuvre les Nancy, France, 1-273.
- El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Villieras, F. 2008. Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization. *Water research*, 42(4-5), 951-60.
- Ellerbrock, R.H., Gerke, H.H., Bachmann, J., Goebel, M.-O. 2005. Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 57-66.
- Ellerbrock, R.H., Kaiser, M. 2005. Stability and composition of different soluble soil organic matter fractions—evidence from $\delta^{13}\text{C}$ and FTIR signatures. *Geoderma*, 128(1-2), 28-37.
- Elliott, E.T., 1986. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 627–633.
- Elliott, E.T., Coleman, D.C. 1988. Let the soil work for us. *Ecological Bulletins*, 39, 23-32.
- EPNAC. 2014. Lumière sur le véritable rôle des végétaux dans le traitement des eaux usées. Fiche EPNAC (Evaluation des Procédés Nouveaux d'Assainissement des petites et moyennes collectivités).

[F]

- Fang, W., Wei, Y., Liu, J. 2016. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics. *Journal of hazardous materials*, 310, 1-10.
- Felbeck, J. 1971. Structural hypotheses of soil humic acids. *Soil science*, 111, 42-48.
- Fent, K., Weston, A.A., Carminada, D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76, 122-159.
- Fernandez, I., Mahieu, N., Cadisch, G. 2003. Carbon isotopic fractionation during decomposition of plant materials of different quality. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(3), n/a-n/a.
- Fernandez, J.M., Plaza, C., Polo, A., Plante, A.F. 2012. Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste management*, 32(1), 158-64.
- Fischer, F., Schrader, H. 1921. The origin and chemical structure of coal. *Brennstoff-Chemie*, 2, 37-45.
- Forquet, N. 2018. Vieillissement des filtres plantés de roseaux - problèmes rencontrés par la filière. Agence Française de la Biodiversité.
- Francou, C. 2003. Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains. in: *Agriculture, alimentation, biologie, environnement, santé (ABIES)*, Institut national agronomique Paris-Grignon. Paris - Grignon, pp. 288.
- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-18.
- Fu, G., Guo, Z., Zhang, J., Chen, Z., Wong, M.-H. 2015. Organic matter transplant improved purification performance of newly built constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 83, 338-342.
- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F. 2004. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*, 54(8), 1039-1047.

[G]

- Gago-Ferrero, P., Borova, V., Dasenaki, M.E., Tauhomaidis Nu, S. 2015. Simultaneous determination of 148 pharmaceuticals and illicit drugs in sewage sludge based on ultrasound-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(15), 4287-97.
- Gale, W.J., Cambardella, C.A., Bailey, T.B. 2000. Root-derived carbon and the formation and stabilization of aggregates. *Soil science society of America Journal*, 64, 201-207.
- García-Bernet, D., Buffière, P., Latrille, E., Steyer, J.-P., Escudé, R. 2011. Water distribution in biowastes and digestates of dry anaerobic digestion technology. *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 924-928.
- Gautier, M., Muller, F., Beny, J.M., Forestier, L.L., Alberic, P., Baillif, P. 2009. Interactions of ammonium smectite with low-molecular-weight carboxylic acids. *Clay Minerals*, 44(2), 207-219.
- Gautier, M., Kania, M., Merlot, L., Lupsea-Toader, M., Kim, B., Michel, P., Blanc, D., Gourdon, R. 2017. Investigation of heavy metals leaching from VFCWs sludge deposit to evaluate potential risks associated to land application. *The 7th International Symposium for Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL)*, Big Sky, Montana (USA), 2 p.

- Gill, L.W., Ring, P., Casey, B., Higgins, N.M.P., Johnston, P.M. 2017. Long term heavy metal removal by a constructed wetland treating rainfall runoff from a motorway. *The Science of the total environment*, 601-602, 32-44.
- Golchin, A., Oades, J.M., Skjemstad, J.O., Clarke, P. 1994. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ¹³C P/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. *Australian Journal of Soil Research*, 32, 285–309.
- Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A.C., Giger, W. 2003. Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental science & technology*, 37, 3243–3249.
- Golla, G., Petit, K., Hocquet, C. 2010. Bilan 2008 de l'assainissement en France. Office International de l'Eau ; Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer, 1-27.
- Gomez, X., Cuetos, M.J., Garcia, A.I., Moran, A. 2007. An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. *Journal of hazardous materials*, 149(1), 97-105.
- Gomez, X., Cuetos, M.J., García, A.I., Morán, A. 2005. Evaluation of digestate stability from anaerobic process by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 426(1-2), 179-184.
- Gonzalez, M.L., Blanc, D., de Brauer, C. 2017. Multi-Analytical Approach and Geochemical Modeling for Mineral Trace Element Speciation in MSWI Bottom-Ash. *Waste and Biomass Valorization*.
- Gonzalez, M.L., Blanc, D., de Brauer, C. Geochemical modeling of major and trace elements leaching behavior from MSWI bottom ash. In *Proceedings of 5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, August 25-28, 2014, Rio de Janeiro, Brazil.
- Gourdon, R., Kania, M., Gautier, Kim, B., M., Michel, P., Treatment of domestic wastewater from small cities on vertical flow constructed wetlands (VFCWs) in: *Proceedings of 4th Congrès International de Géotechnique - Ouvrages –Structures*, Ho Chi Minh City, Vietnam, 2017.
- Gramss, G., Voigt, K.-D., Kirsche, B. 1999. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons with three to seven aromatic rings by higher fungi in sterile and unsterile soils *Biodegradation*, 10, 51–62.
- Grasset, C., Rodriguez, C., Delolme, C., Marmonier, P., Bornette, G. 2017. Can Soil Organic Carbon Fractions Be Used as Functional Indicators of Wetlands? *Wetlands*.
- Grimaud, L. 1996. La valorisation des boues de station d'épuration en agriculture. Mémoire. D.U. "Eau et Environnement", Université de Picardie, Amiens, 44 p.
- Grosbellet, C. 2010. Évolution et effets sur la structuration du sol de la matière organique apportée en grande quantité. in: *Sciences Agronomiques*, Université d'Angers. Angers, pp. 237.
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P., Pédrot, M. 2009. Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma*, 154(1-2), 13-19.
- Guibaud, G., Comte, S., Bordas, F., Dupuy, S., Baudu, M. 2005. Comparison of the complexation potential of extracellular polymeric substances (EPS), extracted from activated sludges and produced by pure bacteria strains, for cadmium, lead and nickel. *Chemosphere*, 59, 629–638.

[H]

- Haberhauer, G., Feigl, B., Gerzabek, M.H., Cerri, C. 2000. FT-IR spectroscopy of organic matter in tropical soils: changes induced through deforestation. *Applied Spectroscopy*, 54, 221-224.
- Haberhauer, G., Rafferty, B., Strebl, F., Gerzabek, M.H. 1998. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma*, 83, 331-342.
- Hamdani, A., Chennaoui, M., Assobhei, O., Mountadar, M. 2004. Caractérisation et traitement par coagulation-décantation d'un effluent de laiterie. *Le Lait*, 84(3), 317-328.
- Hattab, N., Soubrand, M., Guegan, R., Motelica-Heino, M., Bourrat, X., Faure, O., Bouchardon, J.L. 2014. Effect of organic amendments on the mobility of trace elements in phytoremediated techno-soils: role of the humic substances. *Environmental science and pollution research international*, 21(17), 10470-80.
- Hay, M. I. B., Myneni, S. C. B. 2007. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. part 1 : Infrared spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14), 3518-3532.
- He, X.S., Xi, B.D., Wei, Z.M., Jiang, Y.H., Yang, Y., An, D., Cao, J.L., Liu, H.L. 2011. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 293-9.
- Helali, M.A., Added, A., Oueslati, W. 2009. Mécanismes de fixation des métaux lourds dans les sédiments. *Revue méditerranéenne de l'environnement*, 3, 596-614.
- Hernandez, D., Plaza, C., Senesi, N., Polo, A. 2006. Detection of copper(II) and zinc(II) binding to humic acids from pig slurry and amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environmental Pollution*, 143(2), 212-20.
- Hirsch, R., Ternes, T.A., Haberer, K., Mehlich, A., Ballwanz, F., Kratz, K.-L. 1998. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 815, 213-223.
- Hobbie, E.A., Ouimette, A.P. 2009. Controls of nitrogen isotope patterns in soil profiles. *Biogeochemistry*, 95(2-3), 355-371.
- Hua, G., Kong, J., Ji, Y., Li, M. 2018. Influence of clogging and resting processes on flow patterns in vertical flow constructed wetlands. *The Science of the total environment*, 621, 1142-1150.
- Huang, G.F., Wu, Q.T., Wong, J.W.C., Nagar, B.B. 2006. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. *Bioresource technology*, 97(15), 1834-1842.
- Huber, S., Remberger, M., Kaj, L., Schlabach, M., Jorundsdottir, H.O., Vester, J., Arnorsson, M., Mortensen, I., Schwartson, R., Dam, M. 2016. A first screening and risk assessment of pharmaceuticals and additives in personal care products in waste water, sludge, recipient water and sediment from Faroe Islands, Iceland and Greenland. *The Science of the Total Environment*, 562, 13-25.
- Hubert, F. 2009. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique. in: *Sciences de la Terre*, Université de Poitiers. Poitiers, pp. 224.
- Huot, H. 2013. Formation, fonctionnement et évolution d'un Technosol (Foundation, operation and evolution of a Technosol) in: *Sciences Agronomiques*, Ecole

Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, France, pp. 394.

[I]

- Ibarra, J.V., Munoz, E., Moliner, R. 1996. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*, 24, 725-735.
- Iglesias Jiménez, E., Perez Garcia, V. 1989. Evaluation of city refuse compost maturity: a review *Biological wastes*, 27, 115-142.
- Iwema, A., Raby, D., Lesarve, J., Boutin, C., Dodane, P.-H., Liénard, A., Molle, P., Beck, C., Sadowski, G.A., Merlin, G., Dap, S., Ohresser, C., Poulet, J.-B., Reeb, G., Werckmann, M., Esser, D. 2005. Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantés de macrophytes: Recommandations techniques pour la conception et la réalisation. Groupe Français "Macrophytes et Traitement des Eaux" - Cemagref - Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, et Rhin Meuse, France

[J]

- Jardé, E. 2002. Composition organique de boues résiduaires de stations d'épuration lorraines: Caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation. in: *Ressources, Produits, Procédés et Environnement*, Université Henri Poincaré Nancy I. Nancy, pp. 271.
- Jastrow, J.D. 1996. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter. *Soil biology and biochemistry*, 28, 665-676.
- Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould, R.F. (Ed.), *Advances in Chemistry Series. Trace Inorganics in Water*, vol. 73. American Chemical Society Publications, Washington, DC, pp. 337-387.
- Jimenez, J., Gonidec, E., Cacho Rivero, J.A., Latrille, E., Vedrenne, F., Steyer, J.P. 2014. Prediction of anaerobic biodegradability and bioaccessibility of municipal sludge by coupling sequential extractions with fluorescence spectroscopy: towards ADM1 variables characterization. *Water research*, 50, 359-72.
- Jin, B., Wilén, B.-M., Lant, P. 2004. Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 98(1-2), 115-126.
- Johannesson, K.M., Kynkäänniemi, P., Ulén, B., Weisner, S.E.B., Tonderski, K.S. 2015. Phosphorus and particle retention in constructed wetlands—A catchment comparison. *Ecological Engineering*, 80, 20-31.
- Jokic, A., Frenkel, A.I., Vairavamurthy, M.A., Huang, P.M. 2001. Birnessite catalysis of the Maillard Reaction: Its significance in natural humification. *Geophysical Research Letters*, 28(20), 3899-3902.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H. 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water research*, 39(14), 3139-3152.
- 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(8), 1686-1696.

Jouraiphy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J.-C., Hafidi, M. 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56(2), 101-108.

[K]

- Kaiser, M., Asefaw Berhe, A. 2014 How does sonication affect the mineral and organic constituents of soil aggregates?—A review *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177, 479-495.
- Kania, M., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R. 2018a. Study of aggregation in surface sludge deposits from 14 full-scale French constructed wetlands using particle size distribution and dynamic vapor sorption analyses. *Water Science & Technology*, 77(1), 79-90.
- Kania, M., Gautier, M., Michel P., Liu J., Li Z., James P. & Gourdon R. 2018b. Analytical indicators to characterize particulate organic matter evolutions in vertical flow constructed wetlands. *Science of the total environment*, 622-623, 801-813.
- Kania, M., Gautier, M., Imig, A., Michel P. & Gourdon R. Comparative characterization of surface sludge deposits from fourteen French VFCWs sewage treatment plants using biological, chemical and thermal indices. *Science of the Total Environment*, 2019a, 647, pp. 464-473.
- Kania M., Gautier, M., Lupsea-Toader M., Merlot L., Quaresima M.- C., Gourdon R. Leaching behavior of major and trace elements from sludge deposits of a French VFCW. *Science of the Total Environment*, 2019b, 649, 544-553.
- Kay, B.D. 1990. Rates of change of soil structure under different cropping systems. *Advances in soil science*, 12, 1-52.
- Kelleher, B.P., Simpson, A.J. 2006. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? *Environmental science & technology*, 40, 4605–4611.
- Kim, B. 2014. Devenir du phosphore dans les filtres plantés de roseaux: étude de sa rétention / libération et des facteurs d'influence. in: *Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain*, University de Lyon, INSA Lyon. Lyon, pp. 203.
- Kim, B., Forquet, N. 2016. Pore-scale observation of deposit within the gravel matrix of a vertical flow constructed wetland. *Environmental Technology*, 37(24), 3146-50.
- Kim, B., Gautier, M., Buet, A., Michel, P., Gourdon, R. 2013a. Influence du pH sur la libération du phosphore accumulé dans les boues de surface d'un FPR recevant des eaux usées traitées avec du FeCl₃. *Déchets Sciences et Techniques*, 65, 4-11.
- Kim, B., Gautier, M., Michel, P., Gourdon, R. 2013b. Physical-chemical characterization of sludge and granular materials from a vertical flow constructed wetland for municipal wastewater treatment. *Water Science and Technology* 68, 2257-63.
- Kim, B., Gautier, M., Molle, P., Michel, P., Gourdon, R. 2015a. Influence of the water saturation level on phosphorus retention and treatment performances of vertical flow constructed wetland combined with trickling filter and FeCl₃ injection. *Ecological Engineering*, 80, 53-61.
- Kim, B., Gautier, M., Prost-Boucle, S., Molle, P., Michel, P., Gourdon, R. 2014. Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment. *Ecological Engineering*, 71, 41-47.

- Kim, B., Gautier, M., Rivard, C., Sanglar, C., Michel, P., Gourdon, R. 2015b. Effect of aging on phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed wetland. *Environmental science & technology*, 49(8), 4903-10.
- Kim, B., Gautier, M., Simidoff, A., Sanglar, C., Chatain, V., Michel, P., Gourdon, R. 2016. pH and Eh effects on phosphorus fate in constructed wetland's sludge surface deposit. *Journal of environmental management*, 183, 175-81.
- Kim, H.C., Yu, M.J. 2005. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water research*, 39(19), 4779-89.
- Knight, R.L., Clarke Jr, R.A., Bastian, R.K. 2001. Surface flow (SF) treatment wetlands as a habitat for wildlife and humans. *Water Science and Technology*, 44, 27-37.
- Knowles, P., Dotro, G., Nivala, J., García, J. 2011. Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: Occurrence and contributing factors. *Ecological Engineering*, 37(2), 99-112.
- Kukla, R., Junga, P., Sevcikova, J. 2012. Particle size distribution of dried sewage sludge. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, LX 16, 145 - 150.
- Kulikowska, D., Gusiatin, Z.M., Bulkowska, K., Klik, B. 2015. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. *Journal of hazardous materials*, 300, 882-891.

[L]

- Lachassagne, D. 2015. 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 in: *Ingénierie de l'environnement*, Université de Limoges. Limoges, pp. 269.
- Lachassagne, D., Casellas, M., Graveleau, L., Gonzalez-Ospina, A., Dagot, C. 2013. Trace metallic element behaviour in regards to sludge characteristics prior to land application. *Journal of residuals science & technology*, 10(2), 99-105.
- Lachassagne, D., Soubrand, M., Casellas, M., Gonzalez-Ospina, A., Dagot, C. 2015. Impact of sludge stabilization processes and sludge origin (urban or hospital) on the mobility of pharmaceutical compounds following sludge landspreading in laboratory soil-column experiments. *Environmental science and pollution research international*, 22(21), 17135-50.
- Laurent, J., Casellas, M., Pons, M.N., Dagot, C. 2009. Flocs surface functionality assessment of sonicated activated sludge in relation with physico-chemical properties. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(4), 488-94.
- Lee, C.G., Fletcher, T.D., Sun, G. 2009. Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Engineering in Life Sciences*, 9, 11-22.
- Leenheer, J. A., Rostad, C. 2004. Tannins and terpenoids as major precursors of suwannee river fulvic acid, Technical report, U.S. Department of the Interior (USA).
- Lehmann, J., Kleber, M. 2015. The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, 528(7580), 60-8.

- Leinweber, P., Schulten, H.-R. 1992. Differential thermal analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organic matter. *Thermochimica Acta* 200, 151–167.
- Li, X., Xing, M., Yang, J., Huang, Z. 2011. Compositional and functional features of humic acid-like fractions from vermicomposting of sewage sludge and cow dung. *Journal of hazardous materials*, 185(2-3), 740-8.
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W.J., Tan, S.K. 2014. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism. *The Science of the total environment*, 468-469, 908-32.
- Lindberg, R.H., Olofsson, U., Randahl, P., Johansson, M., Tyaklind, M., Andersson, B.A.V. 2006. Behaviour of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical and activated sludge treatment of sewage and digestion of sludge. *Environmental Science and Technology*, 40(3), 1042–1048.
- Liu, R., Zhao, Y., Doherty, L., Hu, Y., Hao, X. 2015a. A review of incorporation of constructed wetland with other treatment processes. *Chemical Engineering Journal*, 279, 220-230.
- Liu, X., Bayard, R., Benbelkacem, H., Buffière, P., Gourdon, R. 2015b. Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 81, 534-543.
- Locatelli, A. 2013. Prévalence de pathogènes humains dans les sols français, effet des facteurs pédoclimatiques, biologiques et du mode d'utilisation des sols. in: *Sciences de la Vie*, Université de Bourgogne. Dijon, pp. 144.
- Lombard Latune, R., Molle, P. 2017. Les filtres plantés de végétaux pour le traitement des eaux usées domestiques en milieu tropical. *Guide de dimensionnement de la filière tropicalisée*. IRSTEA.
- Lu, X., Zhen, G., Estrada, A.L., Chen, M., Ni, J., Hojo, T., Kubota, K., Li, Y.Y. 2015. Operation performance and granule characterization of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating wastewater with starch as the sole carbon source. *Bioresource technology*, 180, 264-73.
- Lu, Y., Allen, H.E. 2002. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)—link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Water Research* 36, 5083–5101.
- 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. *The Science of the total environment*, 473-474, 619-41.
- Lutzow, M.v., Kogel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., Flessa, H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *European Journal of Soil Science*, 57(4), 426-445.
- Lv, B., Xing, M., Yang, J., Qi, W., Lu, Y. 2013. Chemical and spectroscopic characterization of water extractable organic matter during vermicomposting of cattle dung. *Bioresource technology*, 132, 320-6.
- Lyu, T., Zhang, L., Xu, X., Arias, C.A., Brix, H., Carvalho, P.N. 2018. Removal of the pesticide tebuconazole in constructed wetlands: Design comparison, influencing factors and modelling. *Environmental Pollution*, 233, 71-80.

[M]

- Maeng, M., Choi, E., Dockko, S. 2015. Reduction of organic matter in drinking water using a hybrid system combined with a rock biofilter and membrane in developing countries. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 223-230.
- Magdziarz, A., Wilk, M. 2013. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. *Energy Conversion and Management*, 75, 425-430.
- Maillard, L.C. 1913. Formation de matières humiques par action de polypeptides sur sucres. *Compte rendu de l'académie des sciences*, 156, 148-149.
- Maine, M.A., Suñe, N., Hadad, H., Sánchez, G., Bonetto, C. 2006. Nutrient and metal removal in a constructed wetland for wastewater treatment from a metallurgic industry. *Ecological Engineering*, 26(4), 341-347.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D.L., Otte, M.L. 2010. Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution*, 158(12), 3447-61.
- Marhuenda-Egea, F.C., Martinez-Sabater, E., Jorda, J., Moral, R., Bustamante, M.A., Paredes, C., Perez-Murcia, M.D. 2007. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix. *Chemosphere*, 68(2), 301-9.
- Marquet, R., Mietton-Peuchot, M., Wheatley, A.D. 1999. Characterization of trickling filter effluent by particle size distribution and high performance size exclusion chromatography. *Water Research*, 33(6), 1415-1424.
- Martin-Torre, M.C., Payan, M.C., Verbinen, B., Coz, A., Ruiz, G., Vandecasteele, C., Viguri, J.R. 2015. Metal release from contaminated estuarine sediment under pH changes in the marine environment. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 68(3), 577-87.
- Masciandaro, G., Peruzzi, E., Nielsen, S. 2017. Sewage sludge and waterworks sludge stabilization in sludge treatment reed bed systems. *Water science and technology*, 76(2), 355-363.
- Masi, F., Rizzo, A., Regelsberger, M. 2017. The role of constructed wetlands in a new circular economy, resource oriented, and ecosystem services paradigm. *Journal of environmental management*, 1-10.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., Bayona, J.M. 2009. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water research*, 43(1), 55-62.
- Matamoros, V., Garcia, J., Bayona, J.M. 2005. Behavior of Selected Pharmaceuticals in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Pilote-Scale Study. *Environmental Science & Technology*, 39, 5449-5454.
- Matamoros, V., Nguyen, L.X., Arias, C.A., Nielsen, S., Laugen, M.M., Brix, H. 2012. Musk fragrances, DEHP and heavy metals in a 20 years old sludge treatment reed bed system. *Water research*, 46(12), 3889-96.
- Matamoros, V., Puigagut, J., Garcia, J., Bayona, J.M. 2007. Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: A preliminary screening. *Chemosphere*, 69, 1374-1380.
- Matynia, A. 2009. Mécanismes de rétention du cuivre sur de la tourbe végétalisée. in: *Géochimie*, Université Joseph-Fourier, Grenoble I. Grenoble, pp. 217.
- Mays, D.C. 2010. Contrasting clogging in granular media filters, soils, and dead-end membranes. *Journal of environmental engineering*, 136(5), 475-480.

- McBride, M., & Blasiak, J. (1979). Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Science Society of America Journal*, 43(5), pp. 866-870.
- McCarty, G.W., Bremner, J.M. 1992. Availability of organic carbon for denitrification of nitrate in subsoils. *Biology and fertility of soils*, 14, 219-222.
- Melis, P., Castaldi, P. 2004. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. *Thermochimica Acta*, 413(1-2), 209-214.
- Merdy, P., Guillon, E., Dumonceau, J., Aplincourt, M. 2002. Characterization of a wheat straw cell wall residue by various techniques - A comparative study with a synthetic and an extracted lignin. *Analytica chimica acta*, 459, 133-142.
- Merritt K.A., M.S., E. 2003. Influence of organic matter decomposition on soluble carbon and its copper-binding capacity. *Journal of Environmental Quality*, 32, 2122-2131.
- Meyer, D., Chazarenc, F., Claveau-Mallet, D., Dittmer, U., Forquet, N., Molle, P., Morvannou, A., Pálffy, T., Petitjean, A., Rizzo, A., Samsó Campà, R., Scholz, M., Soric, A., Langergraber, G. 2015. Modelling constructed wetlands: Scopes and aims – a comparative review. *Ecological Engineering*, 80, 205-213.
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M. 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, 157, 1721-1726.
- Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K., Jahn, R. 2005. Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil Science Society of America Journal*, 69(1), 120-135.
- Millot, Y., Troesch, S., Esser, D., Molle, P., Morvannou, A., Gourdon, R., Rousseau, D.P.L. 2016. Effects of design and operational parameters on ammonium removal by single-stage French vertical flow filters treating raw domestic wastewater. *Ecological Engineering*, 97, 516-523.
- Molle, P. 2003. Filtres plantés de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore in: *Spécialité Génie des procédés, Montpellier - Cemagref. Montpellier*, pp. 267.
- Molle, P. 2014. French vertical flow constructed wetlands: a need of a better understanding of the role of the deposit layer. *Water Science and Technology*, 69(1), 106-12.
- Molle, P. 2012. Les Filtres Plantés de Roseaux - Evolution de la Recherche et Tendances Actuelles. *Sciences Eaux & Territoires*, 09, 24 - 31.
- Molle, P., Liénard, A., Boutin, C., Merlin, G., Iwema, A. 2004. Traitement des eaux usées domestiques par marais artificiels: état de l'art et performances des filtres plantés de roseaux en France. *Ingénieries (Special issue)*, 23 - 32.
- Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A., Iwema, A. 2005. How to treat raw sewage with constructed wetlands: An overview of the French systems. *Water Science and technology* 51(n°9), 11-21.
- Molle, P., Martin, S., Esser, D., Besnault, S., Morlay, C., Harouiya, N. 2011. Phosphorus removal by the use of apatite in constructed wetlands: Design recommendations. *Water Practice and Technology*, 6(3), 1-2.
- Monnier, G. 1965. Action des matières organiques sur la stabilité structurale des sols. in: *Sciences Agronomiques, Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Paris*, pp. 140.
- Morvannou, A., Choubert, J.-M., Vanclooster, M., Molle, P. 2014. Modeling nitrogen removal in a vertical flow constructed wetland treating directly domestic wastewater. *Ecological Engineering*, 70, 379-386.

- Morvannou, A., Choubert, J.M., Vanclooster, M., Molle, P. 2011. Solid respirometry to characterize nitrification kinetics: a better insight for modelling nitrogen conversion in vertical flow constructed wetlands. *Water research*, 45(16), 4995-5004.
- Morvannou, A., Forquet, N., Michel, S., Troesch, S., Molle, P. 2015. Treatment performances of French constructed wetlands: results from a database collected over the last 30 years. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 71(9), 1333-9.
- Morvannou, A., Forquet, N., Vanclooster, M., Molle, P. 2013. Characterizing hydraulic properties of filter material of a vertical flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, 60, 325-335.
- Morvannou, A., Troesch, S., Esser, D., Forquet, N., Petitjean, A., Molle, P. 2017. Using one filter stage of unsaturated/saturated vertical flow filters for nitrogen removal and footprint reduction of constructed wetlands. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 76(1-2), 124-133.
- Mungray, A.K., Kumar, P. 2009. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(8), 981-987.

[N]

- Nelson, S.S., Yonge, D.R., Barber, M.E. 2009. Effects of road salts on heavy metal mobility in two eastern Washington soils. *Journal of environmental engineering*, 135(7), 505-510.
- Nguyen, L.M. 2000. Organic matter composition, microbial biomass and microbial activity in gravel-bed constructed wetlands treating farm dairy wastewaters. *Ecological Engineering*, 16, 199-221.
- Ni, Z., Liu, J., Zhang, M. 2017. Short-term pre-aeration applied to the dry anaerobic digestion of MSW, with a focus on the spectroscopic characteristics of dissolved organic matter. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1222-1232.
- Nielsen, S. 2005a. Mineralization of hazardous organic compounds in a sludge reed bed and sludge storage. *Water Science & Technology*, 51(9), 109-117.
- Nielsen, S. 2003. Sludge drying reed beds. *Water Science and Technology*, 48(5), 101-109.
- Nielsen, S. 2005b. Sludge reed bed facilities: operation and problems. *Water Science & Technology*, 51(9), 99-107.
- Nielsen, S. 2011. Sludge treatment reed bed facilities--organic load and operation problems. *Water science and technology*, 63(5), 941-7.
- Nielsen, S., Bruun, E.W. 2015. Sludge quality after 10-20 years of treatment in reed bed systems. *Environmental science and pollution research international*, 22(17), 12885-91.
- Nielsen, S., Peruzzi, E., Macci, C., Doni, S., Masciandaro, G. 2014. Stabilisation and mineralisation of sludge in reed bed systems after 10-20 years of operation. *Water science and technology*, 69(3), 539-45.
- Nielsen, S., Willoughby, N. 2005. Sludge treatment and drying reed bed systems in Denmark. *Water and Environment Journal*, 19, 296-305.
- Niemeyer, J., Chen, Y., Bollag, J.M. 1992. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-Transform infrared-spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 56, 135-140.

- Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D. 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1225-34.
- Nivala, J., Hoos, M.B., Cross, C., Wallace, S., Parkin, G. 2007. Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland. *The Science of the total environment*, 380(1-3), 19-27.
- Nivala, J., Knowles, P., Dotro, G., Garcia, J., Wallace, S. 2012. Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: measurement, modeling and management. *Water research*, 46(6), 1625-40.
- Novak, M., Bottrell, S.H., Fottova, D., Buzek, F., Groscheva, H., Karel, Z. 1996. Sulfur isotope signals in forest soils of Central Europe along an air pollution gradient. *Environmental science & technology*, 30, 3473-3476.
- Novak, M., Stepanova, M., Jackova, I., Vile, M.A., Wieder, R.K., Buzek, F., Adamova, M., Erbanova, L., Fottova, D., Komarek, A. 2014. Isotopic evidence for nitrogen mobility in peat bogs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133, 351-361.

[O]

- Oades, J.M. 1993. The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma*, 56, 377-400.
- Oades, J.M. 1984. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant and Soil*, 76, 319-337.
- Oades, J.M., Waters, A.G., 1991. Aggregate hierarchy in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 29, 815– 828.
- Orlov, D.S. 1986. Electron absorption spectra of humic substances. in: *Humus acids of soils*, A.A. Balkema Editors. Rotterdam, pp. 126-178.
- Ouatmane, A., Provenzano, M.R., Hafidi, M., Senesi, N. 2000. Compost Maturity Assessment Using Calorimetry, Spectroscopy and Chemical Analysis. *Compost Science & Utilization*, 8(2), 124-134.

[P]

- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Bornoroni, L., Dionisi, D., Toro, L. 2009. Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge. *Chemosphere*, 75(8), 1028-34.
- Paing, J., Guilbert, A., Gagnon, V., Chazarenc, F. 2015. Effect of climate, wastewater composition, loading rates, system age and design on performances of French vertical flow constructed wetlands: A survey based on 169 full scale systems. *Ecological Engineering*, 80, 46-52.
- Paing, J., Voisin, J. 2005. Vertical flow constructed wetlands for municipal wastewater and septage treatment in French rural area. *Water science and technology*, 51(9), 145-155.
- Pajączkowska, J., Sułkowska, A., Sułkowski, W.W., Jędrzejczyk, M. 2003. Spectroscopic study of the humification process during sewage sludge treatment. *Journal of Molecular Structure*, 651-653, 141-149.
- Pálffy, T.G., Meyer, D., Troesch, S., Gourdon, R., Olivier, L., Molle, P. 2018. A single-output model for the dynamic design of constructed wetlands treating combined sewer overflow. *Environmental Modelling & Software*, 102, 49-72.
- Peccia J. and Westerhoff P. 2015. We Should Expect More out of Our Sewage Sludge, *Environmental science & technology*, 49 (14), 8271–8276

- Perron, V., Hébert, M. 2007. Caractérisation des boues d'épuration municipales. *VECTEUR environnement*, 48-52.
- Peruzzi, E., Macci, C., Doni, S., Iannelli, R., Masciandaro, G. 2017. Stabilization process in reed bed systems for sludge treatment. *Ecological Engineering*, 102, 381-389.
- Peruzzi, E., Nielsen, S., Macci, C., Doni, S., Iannelli, R., Chiarugi, M., Masciandaro, G. 2013. Organic matter stabilization in reed bed systems: Danish and Italian examples. *Water science and technology*, 68(8), 1888-94.
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B. 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*, 72, 3-27.
- Peyronnard, O., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P. 2009. Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis. *Cement and Concrete Research*, 39(7), 600-609.
- Peysson, W., Vulliet, E. 2013. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography-time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1290, 46-61.
- Piccolo, A. 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science Society of America Journal*, 166(11), 810-832.
- Piccolo, A., Conte, P. 2000. Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. *Advances in Environmental Research*, 3, 508-521.
- Pignaletto, J.J. 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 445-467.
- Plante, A.F., McGill, W.B. 2002. Soil aggregate dynamics and the retention of organic matter in laboratory-incubated soil with differing simulated tillage frequencies. *Soil & Tillage research*, 66, 79-92.
- Plaza, C., Brunetti, G., Senesi, N., Polo, A. 2006. Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environmental science & technology*, 40, 917-923.
- Plaza, C., D'Orazio, V., Senesi, N. 2005. Copper(II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOLS by total luminescence spectroscopy. *Geoderma*, 125(1-2), 177-186.
- Plosz, BG, Leknes, H, Thomas, KV. 2010. Impacts of competitive inhibition, parent compound formation and partitioning behavior on the removal of antibiotics in municipal wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 44(2), 734-742.
- Plósz, BG, Langford, KH, Thomas, KV. 2012. An activated sludge modeling framework for xenobiotic trace chemicals (ASMX): assessment of diclofenac and carbamazepine. *Biotechnology and Bioengineering*, 109(11), 2757-2769.
- Pomiès, M. 2013. Etude et modélisation dynamique de l'élimination de micropolluants prioritaires et émergents au sein du procédé à boues activées. in: *Science des Procédés*, Université de Montpellier I. Montpellier, pp. 349.
- Pomiès, M., Choubert, J.M., Wisniewski, C., Coquery, M. 2013. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: a review. *The Science of the total environment*, 443, 733-48.
- Pomiès, M., Choubert, J.M., Wisniewski, C., Miège, C., Budzinski, H., Coquery, M. 2015. Lab-scale experimental strategy for determining micropollutant partition coefficient

- and biodegradation constants in activated sludge. *Environmental science and pollution research*, 22(6), 4383–4395.
- Pomiès, M., Le Menach, K., Esperanza, M., Noyon, N., Miège, C., Crétollier, C., Dherret, L., Coquery, M. 2014. Calage et validation d'un modèle dynamique pour décrire l'élimination des micropolluants par le procédé boues activées - ARMISTIQ – Action C - Rapport final. IRSTEA - ONEMA.
- Poon, C.S., Chu, C.W. 1999. The use of ferric chloride and anionic polymer in the chemically assisted primary sedimentation process. *Chemosphere*, 39(10), 1573-1582.
- Privas, E. 2013. Matériaux ligno-cellulosiques: Elaboration et caractérisation. in: *Science et génie des matériaux*, Ecole nationale supérieure des mines de Paris. Paris, pp. 167.
- Prost-Boucle, S., Garcia, O., Molle, P. 2015. French vertical-flow constructed wetlands in mountain areas: how do cold temperatures impact performances? *Water Science & Technology*, 71(8), 1219-28.
- Pruden, A., Ruoting, P., Storteboom, H., Carlson, H.K. 2006. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in Northern Colorado. *Environmental science & technology*, 40, 7445 - 7450.
- Puget, P., Chenu, C., Balesdent, J. 1995. Total and young organic matter distributions in silty cultivated. *European Journal of Soil Science*, 46, 449-459.

[Q]

- Qi, Y., Zhu, J., Fu, Q., Hu, H., Huang, Q., Violante, A. 2016. Sorption of Cu by organic matter from the decomposition of rice straw. *Journal of Soils and Sediments*, 16(9), 2203-2210.

[R]

- Radjenovic J, Petrovic M, Barcelo D. 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43(3), 831–841.
- Ranou, O. 2015. De l'étude d'une station d'épuration AZOE-NP en milieu rural à son optimisation dans le traitement de déphosphatation. Mémoire, CPE, pp. 69.
- Reddy, K.R., D'Angelo, E.M. 1997. Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands. *Water Science and technology*, 35(5), 1-10.
- Riffaldi, R. 1982. Humic Substances in Sewage Sludges. *Environmental Pollution*, 3(Serie B), 139-146.
- Rogers, H.R. 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the total environment*, 185, 3–26.
- Romero, E., Plaza, C., Senesi, N., Nogales, R., Polo, A. 2007. Humic acid-like fractions in raw and vermicomposted winery and distillery wastes. *Geoderma*, 139(3-4), 397-406.
- Rouwane, A., Grybos, M., Bourven, I., Rabiet, M., Guibaud, G. 2018. Waterlogging and soil reduction affect the amount and apparent molecular weight distribution of dissolved organic matter in wetland soil: a laboratory study. *Soil Research*, 56(1), 28-38.
- Rubien, E. 2008. Genomics of cellulosic biofuels. *Nature*, 454, 841-845

Rutkowska, A., Pikula, D. 2013. Effect of crop rotation and nitrogen fertilization on the quality and quantity of soil organic matter. Soil processes and current trends in quality assessment (Book), Chapter 9, 250 - 267.

[S]

Samourgiannidis, G., Matsi, T. 2013. Comparison of Two Sequential Extraction Methods and the DTPA Method for the Extraction of Micronutrients from Acidic Soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 44(1-4), 38-49.

Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M., Mirabel, P. 1996. Chemical composition of rainwater in Eastern France Atmospheric environment, 30, 59-71.

Schimmelmann, A., Sessions, A.L., Mastalerz, M. 2006. Hydrogen isotopic (D/H) composition of organic matter during diagenesis and thermal maturation. Annual review of Earth and Planetary Sciences 34, 501-533.

Schnitzer, M., Khan, M.I. 1978. Soil organic matter. Elsevier Scientific Publication, New York.

Schulten, H.R., Schnitzer, M. 1993. A state of the art structural concept for humic substances. Naturwissenschaften 80, 29-30.

Sebastian, C. 2013. Bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain : performance en matière de piégeage des micropolluants in: Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA), University de Lyon, INSA Lyon, Lyon, pp. 354.

Semeraro, T., Giannuzzi, C., Beccarisi, L., Aretano, R., De Marco, A., Pasimeni, M.R., Zurlini, G., Petrosillo, I. 2015. A constructed treatment wetland as an opportunity to enhance biodiversity and ecosystem services. Ecological Engineering, 82, 517-526.

Serra-Wittling, C., Barriuso, E., Houot, S. 1996. Impact of composting type on composts organic matter characteristics. The Science of composting, Bertoldi edition, Bologne

Sheng, G.P., Yu, H.Q. 2006. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy. Water research, 40(6), 1233-9.

Shon, H.K., Vigneswaran, S., Snyder, S.A. 2006. Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36(4), 327-374.

Simkovic, I., Dlapa, P., Doerr, S.H., Mataix-Solera, J., Sasinkova, V. 2008. Thermal destruction of soil water repellency and associated changes to soil organic matter as observed by FTIR spectroscopy. Catena, 74(3), 205-211.

Six, J., Bossuyt, H., Degryze, S., Denef, K. 2004. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. Soil and Tillage Research, 79(1), 7-31.

Six, J., Elliott, E.T., Paustian, K., Doran, J.W. 1998. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. Soil Science society of America Journal, 62, 1367-1377.

Smidt, E., Lechner, P. 2005. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. Thermochimica Acta, 438(1-2), 22-28.

Snidaro, D., Zartarian, F., Jorand, F., Bottero, J.-Y., Block, J.-C., Manem, J. 1997. Characterization of activated sludge flocs structure. Water Science and technology, 36(4), 313-320.

Sollins, P., Homann, P., Caldwell, B.A. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. Geoderma, 74, 65-105.

- Som, M.P., Lemee, L., Ambles, A. 2009. Stability and maturity of a green waste and biowaste compost assessed on the basis of a molecular study using spectroscopy, thermal analysis, thermodesorption and thermochemolysis. *Bioresource technology*, 100(19), 4404-16.
- Soucémariadin, L., Cécillon, L., Chenu, C., Baudin, F., Nicolas, Cyril Girardin, M., Barré, P. 2018. Is Rock-Eval 6 thermal analysis a good indicator of soil organic carbon lability? – A method-comparison study in forest soils. *Soil Biology and Biochemistry* 117, 108–116.
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.M., Martin, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H. 2011. Zoom sur les substances pharmaceutiques: présence, partition, devenir en station d'épuration - Projet AMPERES (Analyse des micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles). *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 63-76.
- Steelnik, C. 1985. Humic substances in soil, sediment, and water. Wiley-Interscience, New-York.
- Stengel, P. 1990. Caractérisation de l'état structural du sol. Objectif et méthodes. INRA.
- Stevenson, F., Cole, M. 1999. Cycle of Soil. John Wiley and Sons, New York.
- Stevenson, F.J. 1982. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons, New York.
- Stevenson, F.J. 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons, New York.
- Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M. 2008. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7(2), 125-138.
- Sundaravadivel, M., Vigneswaran, S. 2001. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(4), 351-409.

[T]

- Tahar, A. 2013. Amélioration de l'élimination des micropolluants organiques des eaux usées par traitements secondaire et tertiaire. in: *Génie des procédés*, Université Montpellier I. Montpellier, pp. 312.
- Talens-Alesson, F.I., Hall, S.T., Hankins, N.P., Azzopardi, B.J. 2002. Flocculation of SDS micelles with Fe³⁺. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 204, 85–91
- Tanner, C.C., Sukias, J.P.S., Upsdell, M.P. 1998. Organic matter accumulation during maturation of gravel-bed constructed wetlands treating farm dairy wastewaters. *Water research*, 32(10), 3046-3054.
- Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A. 2004. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water research*, 38(19), 4075–4084.
- Ternes, T.A., Joss, A. 2006. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. IWA Publishing.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51, 844-851.
- Thomaidi, V.S., Stasinakis, A.S., Borova, V. L., Thomaidis, N. S. 2016. Assessing the risk associated with the presence of emerging organic contaminants in sludge-

amended soil: A country-level analysis. *Science of the Total Environment*, 548–549, 280–288.

Tisdall, J.M., Oades, J.M. 1982. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science*, 33, 141-163.

Torres-Climent, A., Gomis, P., Martin-Mata, J., Bustamante, M.A., Marhuenda-Egea, F.C., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Paredes, C., Moral, R. 2015. Chemical, Thermal and Spectroscopic Methods to Assess Biodegradation of Winery-Distillery Wastes during Composting. *PloS one*, 10(9), e0138925.

Troesch, S., Liénard, A., Molle, P., Merlin, G., Esser, D. 2009a. Sludge drying reed beds: full- and pilot-scale study for activated sludge treatment. *Water Science and Technology* 60(5), 1145–1154.

Troesch, S., Liénard, A., Molle, P., Merlin, G., Esser, D. 2009b. Treatment of septage in sludge drying reed beds: a case study on pilot-scale beds. *Water Science and Technology*, 60(3), 643–653.

[U]

Uggetti, E., Ferrer, I., Llorens, E., Garcia, J. 2010. Sludge treatment wetlands: a review on the state of the art. *Bioresource technology*, 101(9), 2905-12.

Urase T, Kikuta T. 2005. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Research*, 39(7), 1289–1300.

Ustun, G.E. 2009. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants. *Journal of hazardous materials*, 172(2-3), 833-8.

[V]

Van Oostrom, A.J., Russell, J.M. 1994. Denitrification in constructed wastewater wetlands receiving high concentrations of nitrate. *Water science and technology*, 29(4), 7-14.

Vaxelaire, J., Cezac, P. 2004. Moisture distribution in activated sludges: a review. *Water research*, 38(9), 2214-29.

Verlicchi, P., Zambello, E. 2014. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *The Science of the Total Environment*, 470-471, 1281-306.

Verlicchi, P., Zambello, E. 2015. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. *The Science of the total environment*, 538, 750-67.

Vincent, J. 2011. Les lits de séchage de filtres plantés de roseaux pour le traitement de boues activées et les matières de vidange in: *Génie des procédés*, Université de Montpellier II. Montpellier, pp. 236.

Vincent, J., Forquet, N., Molle, P., Wisniewski, C. 2012. Mechanical and hydraulic properties of sludge deposit on sludge drying reed beds (SDRBs): influence of sludge characteristics and loading rates. *Bioresource technology*, 116, 161-9.

Vincent, J., Molle, P., Wisniewski, C., Lienard, A. 2011. Sludge drying reed beds for septage treatment: towards design and operation recommendations. *Bioresource technology*, 102(17), 8327-30.

- Vriens, B., Voegelin, A., Hug, S.J., Kaegi, R., Winkel, L.H.E., Buser, A.M., Berg, M. 2017. Quantification of Element Fluxes in Wastewaters: A Nationwide Survey in Switzerland. *Environmental science & technology*, 51(19), 10943-10953.
- Vulliet, E., Berlioz-Barbier, A., Lafay, F., Baudot, R., Wiest, L., Vauchez, A., Lestremau, F., Botta, F., Cren-Olivé, C. 2014. A national reconnaissance for selected organic micropollutants in sediments on French territory. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 1370-1379.
- Vymazal, J. 2014. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecological Engineering*, 73, 724-751.
- Vymazal, J. 2010. Constructed wetlands for wastewater treatment. *Water*, 2, 530-549.
- Vymazal, J. 2005. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 25(5), 478-490.

[W]

- Waksman, S.A. 1936. Humus Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature. *Soil science*, 41(5), 395.
- Wei, Z., Wang, X., Zhao, X., Xi, B., Wei, Y., Zhang, X., Zhao, Y. 2016. Fluorescence characteristics of molecular weight fractions of dissolved organic matter derived from composts. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 187-194.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental science & technology*, 37, 4702-4708.
- Wick, A, Fink, G, Joss, A, Siegrist, H, Ternes, TA. 2009. Fate of beta blockers and psychoactive drugs in conventional wastewater treatment. *Water Research*, 43(4), 1060-1074.
- Winter, K.-J., Goetz, D. 2003. The impact of sewage composition on the soil clogging phenomena of vertical flow constructed wetlands. *Water Science and technology*, 48(5), 9-14.
- Wiśniowska, E., Włodarczyk-Makuła, M. 2018. The effect of selected acidic or alkaline chemical agents amendment on leachability of selected heavy metals from sewage sludge. *Science of the Total Environment*, 633(15), 463-469.
- Wood, M., Wallace, P., Becvar, A., Waller, P. 2009. Review of Stability Testing. Final Report - WRAP.
- Wu, S., Kuschik, P., Brix, H., Vymazal, J., Dong, R. 2014. Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: a nitrogen and organic matter targeted review. *Water research*, 57, 40-55.

[X]

- Xing, B. 1997 The effect of the quality of soil organic matter on sorption of naphtalene. *Chemosphere*, 35(3), 633-642.

[Y]

- Yang, J., Chen, L., Liu, L.-Z., Shi, W.-L., Meng, X.-Z. 2014. Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 129-135.

- Yang, M., Lu, M., Sheng, L., Wu, H. 2018. Study of the spatial and temporal distribution of accumulated solids in an experimental vertical-flow constructed wetland system. *The Science of the total environment*, 628-629, 509-516.
- Yazid, M. 2010. Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer (III) (goethite) en solution aqueuse.pdf>. in: *Chimie, Université de Mentouri de Costantine. Constantine*, pp. 141.
- Ying, G.G. 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environmental international* 32, 417-431.
- Yuncu, B., Sanin, F.D., Yetis, U. 2006. An investigation of heavy metal biosorption in relation to C/N ratio of activated sludge. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 990-997.

[Z]

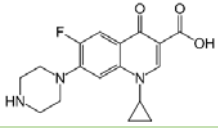
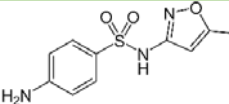
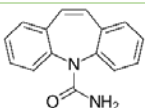
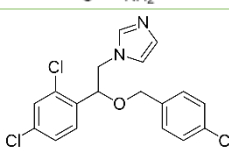
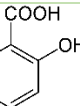
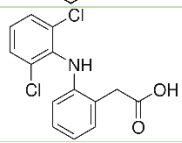
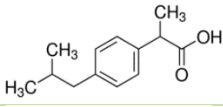
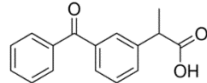
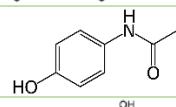
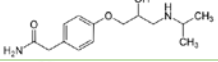
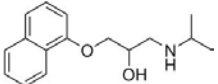
- Zaccheo, P., Cabassi, G., Ricca, G., Crippa, L. 2002. Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach. *Organic Geochemistry*, 33, 327-345.
- Zahra El Ouaquoudi, F., El Fels, L., Lemée, L., Amblès, A., Hafidi, M. 2015. Evaluation of lignocelullose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. *Ecological Engineering*, 75, 217-222.
- sediment from public parks in Shanghai. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 129-135.
- Zbytniewski, R., Buszewski, B. 2005. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresource technology*, 96(4), 471-478.
- Zech, W., Haumaier, L., Kogel-Knabner, I. 1989. Changes in aromaticity and carbon distribution of soil organic matter due to pedogenesis. *The Science of the Total Environment* 81/82, 179-186.
- Zech, W., Ziegler, F., Kogel-Knabner, I., Haumaier, L. 1992. Humic substances distribution and transformation in forest soils. *The Science of the Total Environment*, 17/18, 155-174.
- Zhang, Y., Lv, T., Carvalho, P.N., Zhang, L., Arias, C.A., Chen, Z., Brix, H. 2017. Ibuprofen and iohexol removal in saturated constructed wetland mesocosms. *Ecological Engineering*, 98, 394-402.
- Zhao, Q., Zhong, H., Wang, K., Wei, L., Liu, J., Liu, Y. 2013. Removal and transformation of organic matters in domestic wastewater during lab-scale chemically enhanced primary treatment and a trickling filter treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 25(1), 59-68.

ANNEXES

[ANNEXE I] Nature des échantillons prélevés pour chacune des stations de traitement étudiées

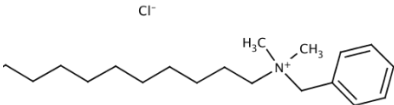
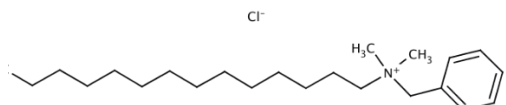
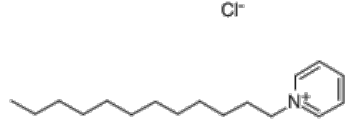
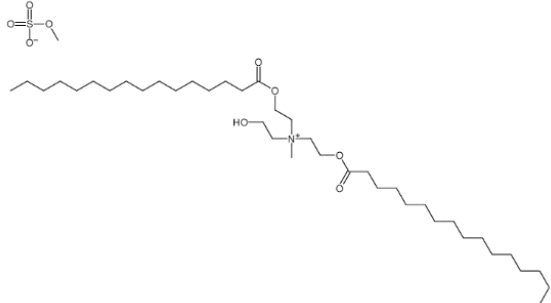
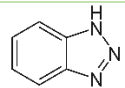
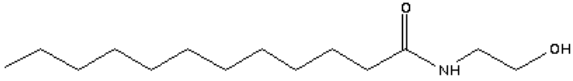
Référence des stations	Nature de des échantillons			
	Matières en suspension			Boue du 1 ^{er} étage
	Entrée	Sortie du lit bactérien	Sortie du lit bactérien et après ajout de FeCl ₃	
BAG1	X			X
BAG2	X			X
SABAG	X			X
VIL	X			X
BAG3	X			X
PRE	X			X
RAM	X			X
BAY	X	X		X
MIN	X	X		X
NEU	X	X		X
VER	X			X
ORB	X		X	X
COR	X	X	X	X
MAT	X	X	X	X

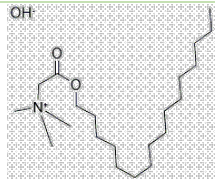
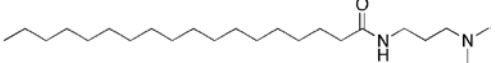
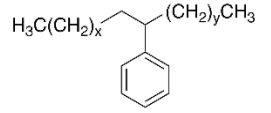
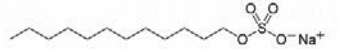
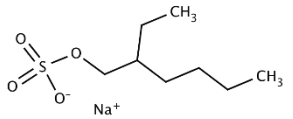
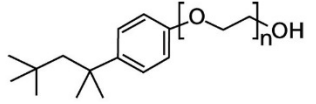
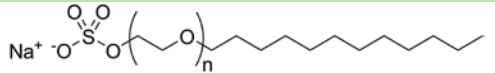
[ANNEXE II] Caractéristiques des composés organiques d'intérêt (composés pharmaceutiques et détergents)

COMPOSES PHARMACEUTIQUES					
Composé	Famille	Structure	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	pka	Hydrophobicité et charge à pH=7
Ciprofloxacine	Antibiotique		30000 ^a	5,9-8,89	Zwitterion, neutre
Sulfaméthoxazole			610 ^a ; 3942 ^b	1,85-5,6	Chargé -
Carbamazépine	Antiépileptique		17,7 ^a	13,9	Neutre
Econazole	Antifongique		6,46.10 ^{-2 a}	6,77	Neutre
Acide salicylique	Anti-inflammatoire		2240 ^a	2,98-13,6	Chargé -
Diclofénac			2,37 ^c ; 4,52 ^b	4,15	Hydrophobe, chargé -
Ibuprofène			21 ^a ; 41,1 ^b	4,91	Hydrophile, chargé -
Kétoprofène			51 ^a	4,45	Hydrophobe, chargé -
Paracétamol			14000 ^a ; 30350 ^b	9,38	Zwitterion, neutre
Aténolol	Bétabloquant		685 ^b ; 13300 ^a	9,67	Hydrophile, chargé +
Propranolol			61,7 ^a ; 228 ^b	9,58	Hydrophile, chargé +

^aLachassagne, 2015

^bPomiés, 2013

DETERGENTS				
Composés	Utilisation	Description	Structure moléculaire	Charge
BDDAC	Nettoyage et décontamination	Ammonium quaternaire		Cationique
BDTAC				
Lauryl pyridinium	Bactéricide et germicide			
Stepanquat GA 90	Shampoings			
Benzotriazole	Détergent pour lave-laisselle	-		-
Comperlan 100	Produits cosmétiques	Monoéthanolamide d'acide gras de noix de coco		Neutre

Cetyl betain	Produits cosmétiques	Bétaïne		Zwitterionique
Incromine SD	Produits cosmétiques	Stéaramidopropyl diméthylamine		Cationique
LAS C10	Nettoyants et détergents pour applications domestiques et industrielles	Linylnbenzène sulfonate linéaire		Anionique
LAS C11				
LAS C12				
LAS C13				
SDS	Produits cosmétiques	Lauryl sulfate de sodium		Anionique
Sodium 2-ethylhexyl sulfate				
Triton x100	Nettoyage de surfaces et textiles	Alkylphénol polyéthoxylates		Neutre
Texapon N 701 S	Produits cosmétiques	Laureth sulfate de sodium		Anionique

Composés pharmaceutiques			
Composés	Valeurs de		Références
Acide salicylique	Log K _{ow}	1.1-2.3	Lachassagne, 2015 ; Tahar, 2013
	K _d	2.22	Joss et al., 2005
	k _{biol}	8	Joss et al., 2006
Aténolol	Log K _{ow}	0.16	Lachassagne, 2015
	K _d	0.21-64	Joss et al., 2005 ; Radjenovic et al., 2009
	k _{biol}	1.1-1.9	Wick et al., 2009
Carbamazépine	Log K _{ow}	2.3-2.5	Suarez et al., 2008
	K _d	<1-135	Suarez et al., 2008 ;
	k _{biol}	<0.005-5	Abegglen et al., 2009 ; Plosz et al., 2012
Ciprofloxacine	Log K _{ow}	0.4	Lachassagne, 2015
	K _d	19950-20000	Arya et al., 2016 ; Golet et al., 2003
	k _{biol}	0.55	Plosz et al., 2010
Diclofénac	Log K _{ow}	4.5-4.8	Suarez et al., 2008
	K _d	0.72-701	Joss et al., 2005 ; Urase & Kikuta, 2005
	k _{biol}	<0.02-5	Abegglen et al., 2009 ; Plosz et al., 2012
Econazole	Log K _{ow}	5.6	Lachassagne, 2015
	K _d	-	-
	k _{biol}	-	-
Ibuprofène	Log K _{ow}	3.5-4.5	Aminot, 2013 ; Lachassagne, 2015
	K _d	0.6-1265	Lachassagne, 2015
	k _{biol}	1.33-38	Lachassagne, 2015
Kétoprofène	Log K _{ow}	3.1-5.6	Aminot, 2013 ; Lachassagne, 2015
	K _d	16-790	Lachassagne, 2015
	k _{biol}	-	-
Paracétamol	Log K _{ow}	0.5-0.9	Aminot, 2013 ; Lachassagne, 2015 ; Suarez et al., 2008
	K _d	0.4-1160	Lachassagne, 2015
	k _{biol}	58-80	Joss et al., 2006
Propranolol	Log K _{ow}	2.6-3.5	Aminot, 2013 ; Lachassagne, 2015
	K _d	343-366	Lachassagne, 2015
	k _{biol}	0.36-0.46	Wick et al., 2009
Sulfaméthoxazole	Log K _{ow}	0.5-0.9	Lachassagne, 2015 ; Tahar, 2013
	K _d	11-500	Lachassagne, 2015
	k _{biol}	0.19-7.6	Abegglen et al., 2009 ; Joss et al., 2006

(K_d en L.kgMSS⁻¹ ; k_{biol} en L.g⁻¹.j⁻¹)

Détergents			
Composés	Valeurs de		Référence
BDDAC	Log K _{ow}	3,9	Projet SIPIBEL*
	Log K _d	4-5,6	
BDTAC	Log K _{ow}	3	
	Log K _d	3,8-5,5	
Lauryl pyridinium	Log K _{ow}	,8	
	Log K _d	1,7-2,4	
Stepanquat GA 90	Log K _{ow}	3,1	
	Log K _d	2,9-4,6	
Benzotriazole	Log K _{ow}	1,4	
	Log K _d	--	
Comperlan 100	Log K _{ow}	3,8	
	Log K _d	--	
Cetyl betain	Log K _{ow}	2,4	
	Log K _d	3,1-4,2	
Incromine SD	Log K _{ow}	6,7	
	Log K _d	3,1-4,5	
LAS C10	Log K _{ow}	2,0	
	Log K _d	1,5-2,2	
LAS C11	Log K _{ow}	2,4	
	Log K _d	2,2-2,7	
LAS C12	Log K _{ow}	2,9	
	Log K _d	2,2-2,8	
LAS C13	Log K _{ow}	3,4	
	Log K _d	2,6-3,3	
SDS	Log K _{ow}	1,6	
	Log K _d	2,9-3,7	
Sodium 2-ethylhexyl sulfate	Log K _{ow}	0,9	
	Log K _d	-0,1-2,6	
Triton x100	Log K _{ow}	4,1	
	Log K _d	3-3,8	
Texapon N 701 S	Log K _{ow}	0,3	
	Log K _d	2,8-3,8	

*<http://www.graie.org/Sipibel/presentation.html>

[ANNEXE III] Incertitudes sur les analyses élémentaires

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
As	<5%	<10%	**			1,50
Ba	<5%	<10%	**			1,60
Be	<5%	<10%	**			0,40
Bi		<5%	<10%	**		0,10
Cd		<5%	<15%	**		0,12
Ce		<5%	<10%	**		0,14
Co	<5%	<10%	<15%	**		0,40
Cr	<5%	<10%	**			4,00
Cs		<5%	<10%	**		0,10
Cu	<5%	<10%	**			5,00
Dy			<5%	<10%	<15%	0,01
Er			<5%	<10%	**	0,01
Eu				<5%	<10%	0,005
Ga		<5%	<8%	**		0,20
Gd				<5%	<10%	0,013
Ge		<5%	<8%	**		0,15
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0,03
Ho			<5%	<10%	**	0,002
In			<5%	**		0,07
La			<5%	<10%	**	0,09
Lu				<5%	<10%	0,003

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
Mo		<5%	<10%	**		0,50
Nb		<5%	<10%	<15%	**	0,09
Nd			<5%	<10%	**	0,08
Ni	<5%	**				5,00
Pb		<5%	<10%	**		0,70
Pr			<5%	<10%	**	0,015
Rb		<5%	<10%	**		0,40
Sb		<5%	<10%	**		0,20
Sm			<5%	<10%	**	0,015
Sn	<5%	<10%	<15%	**		0,45
Sr	<5%	<10%	**			2,00
Ta		<5%	<10%	<15%	**	0,01
Tb				<5%	10%	0,003
Th		<5%	<10%	<15%	**	0,06
Tm			<5%	<10%	**	0,001
U	<5%	<10%		<15%	**	0,03
V	<5%	<10%	**			0,70
W	<5%	<10%	<15%	**		0,25
Y		<5%	**			0,20
Yb			<5%	<10%	**	0,007
Zn	<10%	**				11,00
Zr	<8%	<15%	**			1,00

Dosage des éléments majeurs et Sc

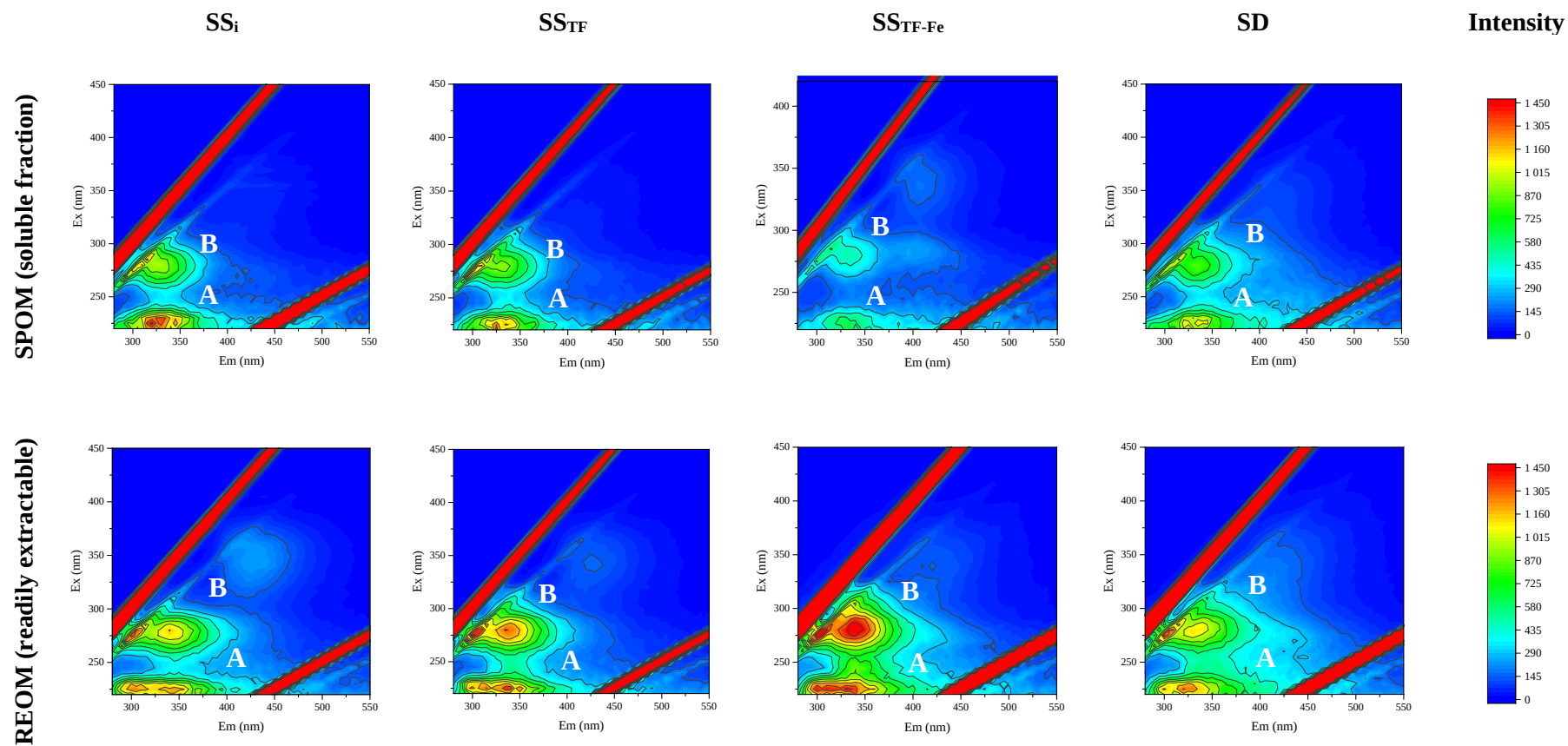
Oxydes %	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	* Limites déterm. %
SiO ₂	<1%		<5%			<15%	**		0,02
Al ₂ O ₃	<1%			<10%		<15%	**		0,02
Fe ₂ O ₃			<2%		<5%	<15%	**		0,02
MnO			<1%		<5%		<10%	**	0,0002
MgO		<2%	<5%			<10%	**		0,015
CaO		<2%		<5%		<15%	**		0,03
Na ₂ O		<2%		<5%		<15%	**		0,01
K ₂ O		<2%		<5%	<10%	<15%	**		0,01
TiO ₂				<5%	<10%	**			0,02
P ₂ O ₅			<5%		<10%	**			0,04
					>50 ppm	>20 ppm	>10 ppm	>1 ppm	* L.D. ppm
Sc					<5%		<15%	**	1,00

* La limite de détermination (L.D.) est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation.

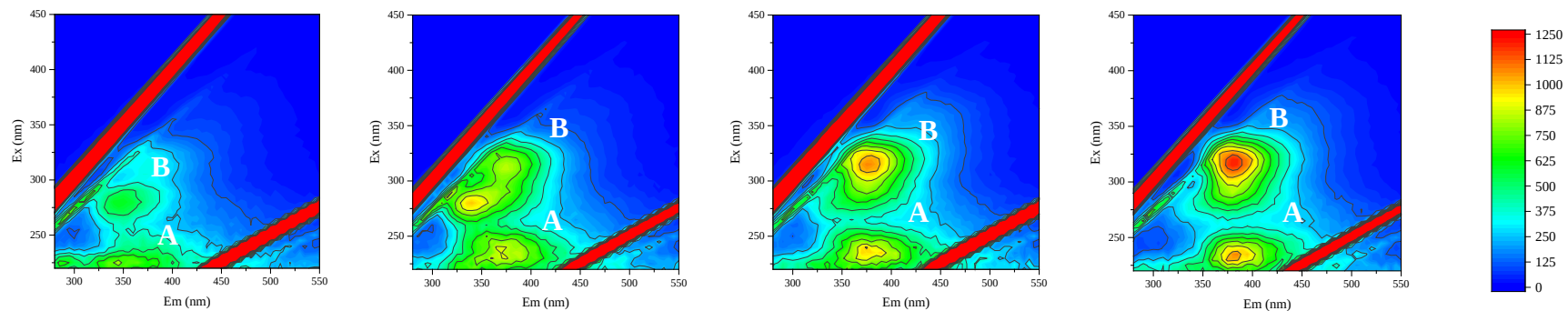
** L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25 %) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué. Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

Calculs effectués pour 5 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de 12 mois (n = 300 par matériau).

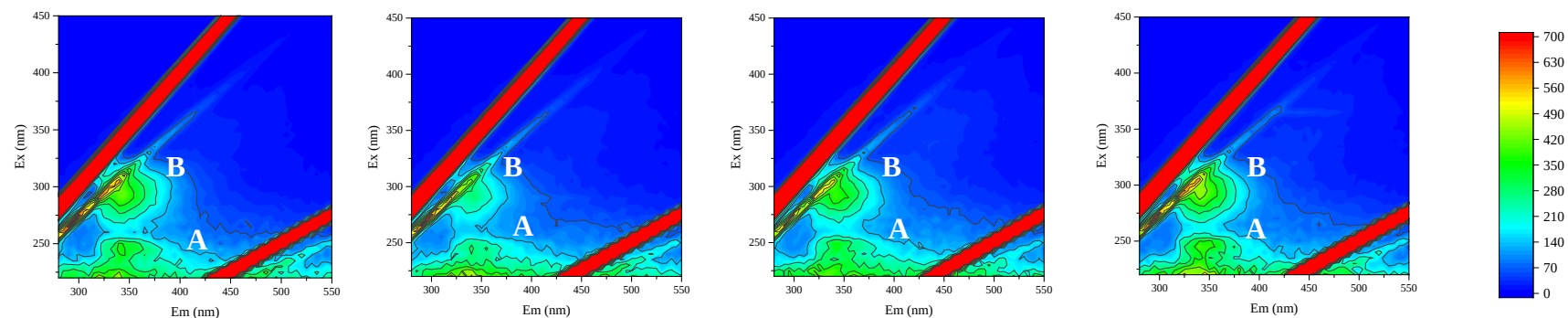
[ANNEXE IV] Résultats de fluorescence 3D détaillés pour la station COR (ARTICLE IV)



SEOM (slowly extractable)



HEOM (hardly extractable)



Analyse de fluorescence des fractions aqueuses de la matière organique particulaire: (a) SPOM, (b) REOM, (c) SEOM et (d) HEOM fractions, extraites des matières en suspension d'entrée (SSi) (à gauche) et des dépôts (SD) (à droite) prélevées pour la station COR.

[ANNEXE V] Limites de détection et de quantification pour composés pharmaceutiques et détergents

Composés pharmaceutiques		
Composés	LD	Lq
	ng .g ⁻¹	
Acide salicylique	21	64
Aténolol	3	10
Carbamazépine	1	2
Ciprofloxacine	12	40
Diclofénac	6	20
Econazole	1	3
Ibuprofène	3	10
Kétoprofène	10	30
Paracétamol	16	43
Propranolol	1	2
Sulfaméthoxazole	2	4
Détergents		
Composés	LD	Lq
	ng .g ⁻¹	
BDDAC	20.0	60.0
BDTAC	13.3	40.0
Lauryl pyridinium	0.67	2.00
Stepanquat GA 90	3.33	10.0
Comperlan 100	6.67	20.0
Cetyl betain	0.67	2.00
Incromine SD	3.33	10.0
LAS C10	333	1000
LAS C11		
LAS C12		
LAS C13		
SDS	33.3	100
Sodium 2-ethylhexyl sulfate	0.67	2.00
Triton x100	0.67	2.00
Texapon N 701 S	333	1000



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : KANIA	DATE de SOUTENANCE : 01 juin 2018	
Prénoms : Manon		
TITRE : Caractérisation des dépôts de surface des filtres plantés de roseaux à écoulement vertical. Rôle et évolution de la matière organique particulaire		
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2018LYSEI045	
Ecole doctorale : Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)		
Spécialité : Environnement		
RESUME :		
Dans les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical, la percolation des eaux usées à travers le milieu filtrant entraîne la rétention physique des matières en suspension à la surface des filtres, et leur accumulation conduit à la formation d'une couche de boue principalement sur le premier étage des filtres. Longtemps considérée comme un facteur de risque de colmatage, cette couche de surface est aussi un compartiment majeur de la performance du système. Dans l'objectif de mieux connaître la nature et l'évolution des dépôts qui la constituent, des échantillons issus de 14 stations en fonctionnement ont été prélevés pour analyser notamment la nature de leur matière organique particulaire et son évolution. Les résultats ont montré que les dépôts de stations de plus de trois ans de fonctionnement tendent vers un état similaire, caractérisé par la présence de composés organiques stables et complexes et par une plus faible réactivité de la matière organique particulaire. Les dépôts provenant de stations de moins d'un an de fonctionnement présentent une signature particulière, caractérisée par une matière organique réactive et peu mature. En complément de cette évolution en surface du filtre, la matière organique particulaire des eaux usées entrantes peut également subir des modifications au sein du process d'un filtre planté de roseaux. La présence d'un lit bactérien comme traitement additionnel participe à l'hydrolyse et à la transformation de la matière organique particulaire par des processus de minéralisation et d'humification. L'ajout de chlorure ferrique favorise l'aggrégation de la matière. Enfin, des polluants organiques et métalliques d'intérêt ont fait l'objet d'une première quantification dans ces dépôts afin d'estimer leur rétention pour mieux appréhender les risques potentiels en cas de dysfonctionnement ou d'épandage. L'étude du comportement à la lixiviation en fonction du pH a permis de mettre en évidence que la libération de certains éléments traces est liée à celle de la matière organique.		
MOTS-CLÉS : traitement des eaux usées, filtres plantés de roseaux, boue, dépôts, matière organique particulaire, minéralisation, humification, indicateur de performance		
Laboratoire (s) de recherche : Déchets Eaux Environnement Pollutions		
Directeur de thèse: Rémy Gourdon et Mathieu Gautier		
Président de jury : Feuillade Geneviève		
Composition du jury :		
Feuillade, Geneviève	Professeure/Université de Limoges	Rapporteuse
Rousseau, Diederik	Professeur/Université de Gent	Rapporteur
Blanc, Denise	Maître de conférences/INSA de Lyon	
Grasset, Laurent	Maître de conférences HDR/Université de Poitiers	
Liu, Jianguo	Professeur/Université de Tsinghua	
Molle, Pascal	Ingénieur de recherche/IRSTEA de Lyon	
Gourdon, Rémy	Professeur/INSA de Lyon	
Gautier, Mathieu	Maître de conférences/INSA de Lyon	
Michel, Philippe	Gérant de la société SCIRPE	