

BILAN ET ANALYSE DE CAMPAGNES DE MESURE DE LA DEGRADATION DES RESIDUS DE MEDICAMENTS EN RESEAU : Cas d'une conduite anaérobie à Arcachon

Tâche 2.1 "Rejet et dégradation de médicaments " – Livrable L3-1

Auteurs :

Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI, INSA Lyon

Jean-Philippe BESSE, SIBA

Marine LAQUAZ, ENTPE – Université de Limoges

Vivien LECOMTE, GRAIE

Laure WIEST, ISA

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

Table des matières

1. Introduction et objectif	5
2. Site expérimental, matériel et méthodes	6
3. Campagnes expérimentales	8
3.1 Données d'enregistrement des pompages du 26 au 30 juin 2017	8
3.2 Données de débit	8
3.3 Campagnes de prélèvements	9
4. Résultats	10
4.1 Analyses physico-chimiques	10
4.1.1 MES.....	11
4.1.2 MVS	11
4.1.3 DCO	12
4.1.4 DBO ₅	12
4.1.5 COT.....	13
4.1.6 COD	13
4.1.7 NTK.....	14
4.1.8 NH ₄	14
4.1.9 NO ₃	15
4.1.10 NO ₂	15
4.1.11 P _{tot}	16
4.1.12 PO ₄	16
4.1.13 SO ₄	17
4.1.14 pH.....	17
4.1.15 Acide salicylique	18
4.1.16 Aténolol.....	18
4.1.17 Carbamazépine	19
4.1.18 Ciprofloxacine	19
4.1.19 Diclofénac et métabolites	20
4.1.20 Econazole	21
4.1.21 Ibuprofène	22
4.1.22 Kétoprofène	22
4.1.23 Paracétamol	23
4.1.24 Propranolol	23
4.1.25 Sulfaméthoxazole et N4-acetyl-sulfaméthoxazole (SMX impurity A)	24
4.2 Synchronisation des prélèvements et calcul du temps de séjour	25
4.3 Evolution des concentrations.....	26
4.4 Conclusion sur les résultats d'analyses des échantillons.....	30
5. Modélisation.....	31
6. Conclusion générale	33
7. Références bibliographiques	34
8. Annexe 1 : Traitement des données sous Matlab	35
8.1 Graphiques des résultats d'analyses	35
8.2 Traitement des données de débit et calcul des temps de séjour	36
8.3 Calcul des évolutions des concentrations	39
8.4 Cinétique de transformation	39
9. Annexe 2 : Mesurages complémentaires du redox	41
10. Annexe 3 : Galerie photo.....	42
11. Annexe 4 : Difficultés et incidents des campagnes	46

Remerciements

Les campagnes de mesure présentées dans ce rapport ont été conçues et réalisées en collaboration entre les projets RILACT et REMPAR. Elles ont été réalisées du 27 au 30 juin 2017 par Vivien Lecomte (GRAIE), Marine Laquaz (ENTPE) et Jean-Luc Bertrand-Krajewski (INSA Lyon) pour RILACT, et Jean-Philippe Besse (SIBA) pour REMPAR. Nous remercions également Mohammed Benyahia (SIBA) pour son assistance et la fourniture de données complémentaires, Laure Wiest et Robert Baudot (ISA) pour les analyses de médicaments, et Christophe Dagot (Université de Limoges) pour sa participation aux prélèvements.

Abréviations

ATE	Aténolol
CAR	Carbamazépine
CHAL	Centre Hospitalier Alpes Léman
CIP	Ciprofloxacine
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
DBO ₅	Demande biologique en oxygène à 5 jours
DCF	Diclofénac
DCF-4HO	4-hydroxy diclofénac
DCF-impE	1,3-Dihydro-2H-indol-2-one (DCF impurity E)
DCO	Demande chimique en oxygène
ECO	Econazole
IBU	Ibuprofène
KET	Kétoprofène
MES	Matières en suspension
MVS	Matières volatiles en suspension
NO ₂	Nitrite
NO ₃	Nitrate
NTK	Azote total Kjeldahl
PAR	Paracétamol
PO ₄	Phosphate
PRO	Propranolol
PROp	Propranolol en phase particulaire
PSA	Pôle de Santé d’Arcachon
P _{tot}	Phosphore total
SAL	Acide salicylique
SIBA	Syndicat Intercommunal du Bassin d’Arcachon
SMX	Sulfaméthoxazole
SMX-impA	N4-acetyl-sulfaméthoxazole (SMX impurity A)
SO ₄	Sulfate

1. INTRODUCTION ET OBJECTIF

Ce travail fait partie de la Tâche 2.1 "Rejets et dégradation de médicaments en réseau d'assainissement". Il fait suite aux expérimentations menées dans le collecteur unitaire gravitaire aérobie de la galerie de Chouilly qui n'ont pas permis de mettre en évidence une dégradation des médicaments en réseau, très probablement en raison du temps de transfert court des eaux usées, de 35 à 45 min, dans la galerie.

En collaboration avec le projet REMPAR à Arcachon, il a donc été décidé de réaliser une campagne exploratoire sur la conduite de refoulement anaérobie de 2500 m de long qui assure le transfert des eaux usées du Pôle de Santé d'Arcachon vers la station d'épuration du SIBA située sur la commune de La Teste de Buch, conduite dans laquelle les temps de séjour peuvent être de plusieurs heures. L'objectif était de détecter et de quantifier les éventuelles évolutions des concentrations en résidus de médicaments durant le transfert des eaux usées dans la conduite. Cette campagne exploratoire avait également pour objectif d'étudier l'évolution des effets biologiques (écotoxicité, effets perturbateurs endocriniens et antibiorésistance) de l'effluent avant et après transfert dans le réseau : les résultats correspondants sont présentés dans le livrable final de la Tâche 3.1 « Evaluation de la dynamique de l'écotoxicité et de l'antibiorésistance des effluents au cours de leur transport dans les réseaux d'assainissement ».

Ce rapport décrit le site expérimental, les campagnes de mesures, les résultats bruts obtenus, leur traitement et leur analyse, et propose des pistes de modélisation de l'évolution des concentrations de certaines molécules dans la conduite.

2. SITE EXPERIMENTAL, MATERIEL ET METHODES

Le site expérimental est la conduite de refoulement qui transfère les eaux usées du Pôle de Santé d'Arcachon (PSA) vers la station d'épuration de la Teste de Buch (Figure 1). La conduite de refoulement est en PVC, de diamètre extérieur 110 mm et de diamètre intérieur 96.8 mm. Elle a une longueur de 2500 m. Le volume intérieur de la conduite est donc de 18.4 m³ (Figure 2).

Une station de pompage injecte les effluents hospitaliers dans la conduite de refoulement. Elle comporte deux pompes. Lorsque le niveau d'eau atteint 0.8 m dans la bache, la première pompe se met en route. Elle s'arrête lorsque le niveau dans la bache est redescendu à 0.7 m. Si le niveau d'eau dans la bache continue à augmenter après mise en route de la première pompe, la deuxième pompe se met en route lorsque le niveau atteint 1.0 m. Les deux pompes s'arrêtent simultanément lorsque le niveau dans la bache est redescendu à 0.7 m. Le fonctionnement simultané des deux pompes n'est observé que pendant des durées courtes chaque jour, au moment du pic de débit journalier en fin de matinée.

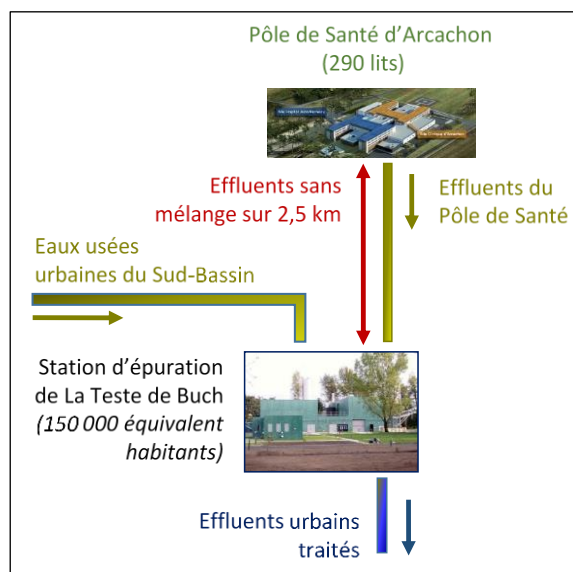


Figure 1 : Schéma du site expérimental (source : SIBA)

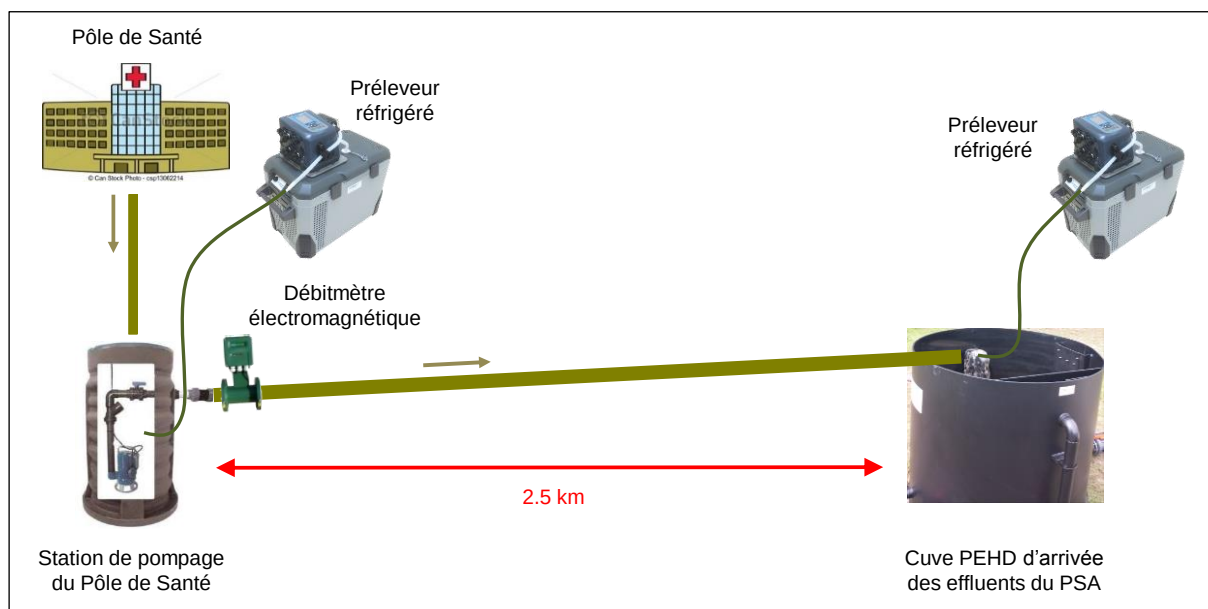


Figure 2 : Schéma de la conduite et des dispositifs de prélèvement amont et aval (modifié d'après source : SIBA)

Les effluents sont prélevés au moyen d'échantillonneurs réfrigérés avec monoflacon en verre de 16 L, en amont dans la bache de la station de pompage avec asservissement automatique au fonctionnement des pompes, et en aval au débouché de la conduite de refoulement avec asservissement manuel à l'arrivée des effluents (ce qui correspond au démarrage des pompes à l'amont).

Les horaires et durées des prélèvements sont fixés à partir d'une analyse préalable des débits mesurés sur la station de pompage du 27 au 31 mars 2017 (Figure 3). Le premier objectif est d'obtenir deux types principaux d'échantillons : des échantillons moyens diurnes pour lesquels les débits sont élevés et les temps de séjour dans la conduite de refoulement les plus courts, et des échantillons nocturnes pour lesquels les débits sont faibles et les temps de séjour dans la conduite de refoulement les plus longs. Le deuxième objectif est de prélever en amont et en aval de telle sorte que le volume écoulé en aval pendant les prélèvements corresponde au volume interne de la conduite (soit 18.4 m^3) et que le même volume d'eau ait été échantillonné en amont avant qu'il entre dans la conduite de refoulement. Cela suppose que, pendant les campagnes, les débits écoulés soient semblables à ceux enregistrés en mars 2017, ce qui n'est pas nécessairement vrai.

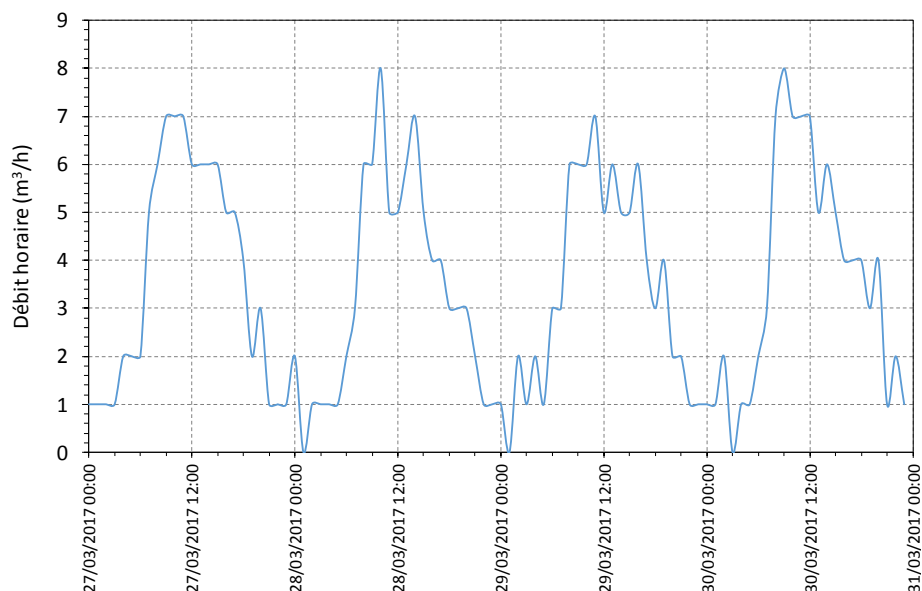


Figure 3 : Débit horaire en sortie de la station de pompage du PSA du 27/03/2017 au 31/03/2017, calculé à partir des données d'arrêt - marche des pompes et avec un débit moyen des pompes de $17.8 \text{ m}^3/\text{h}$.

L'analyse des données de débit du mois de mars 2017 conduit à identifier les possibilités d'échantillonnage suivantes :

- échantillons nocturnes : prélever en amont en soirée ; les effluents entrent dans la conduite de refoulement et en ressortent en début de matinée, temps de séjour maximal dans la conduite estimé entre 6 et 9 heures voire plus.
- échantillons diurnes 1 : prélever en amont en matinée ; les effluents entrent dans la conduite de refoulement et en ressortent en fin de matinée ou début d'après-midi, temps de séjour faible dans la conduite estimé entre 3 et 4 heures.
- échantillons diurnes 2 : prélever en amont en fin de matinée ; les effluents entrent dans la conduite de refoulement et en ressortent en soirée, temps de séjour minimal dans la conduite estimé entre 2 et 4 heures.

3. CAMPAGNES EXPERIMENTALES

3.1 DONNEES D'ENREGISTREMENT DES POMPAGES DU 26 AU 30 JUIN 2017

Les données relatives au fonctionnement des pompes de refoulement du PSA ont été fournies par le SIBA. Sur la période du 26 au 30 juin 2017, plusieurs points dans les enregistrements méritent d'être mentionnés :

- La pompe P1 se met en route le 26/06/2017 à 07:56:02 et de nouveau le 26/06/2017 à 14:29:08 sans s'être arrêtée entre temps. De même, la pompe P2 se met en route le 26/06/2017 à 07:53:03 et de nouveau le 26/06/2017 à 14:33:19 sans s'être arrêtée entre temps. Il y a manifestement une erreur. Les démarrages respectifs de P1 et P2 à 07:56:02 et 07:53:03 ont donc été annulés puisqu'aucun arrêt des pompes n'a été enregistré.
- Les pompes redémarrent vers 14:30, soit plus de 6h30 après s'être arrêtées. Ceci est corroboré par l'enregistrement de la hauteur d'eau dans la bache, qui augmente continûment sur cette période, jusqu'à atteindre 1.96 m à 12:22, comme indiqué Figure 4. Le niveau baisse ensuite de 12:27 jusqu'à la remise en route des pompes vers 14:29. Cette baisse devrait normalement être liée à la mise en route des pompes, mais les enregistrements des arrêts-marches sont manquants de 07:53 à 14:29. Il y a donc un fonctionnement anormal et non enregistré des pompes.
- Les enregistrements du niveau d'eau dans la bache sont manquants le 28/06/2017 de 03:25 à 23:55.
- Les hauteurs de marnage dans la bache varient principalement entre 0.5 et 0.6 m, ce qui diffère des valeurs nominales respectives de 0.7 et 0.8 m indiquées au paragraphe 2. La charge sur les pompes étant plus faible, le débit des pompes durant la campagne de juin est inférieur à celui observé sur les données de mars 2017.

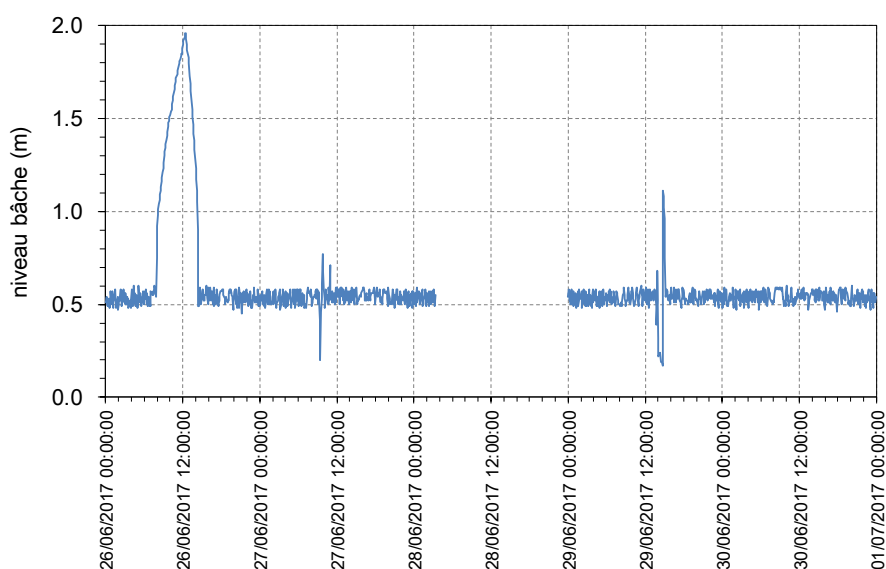


Figure 4 : Niveau d'eau dans la bache de la station de pompage du Pôle de Santé d'Arcachon du 26/06/2017 au 30/06/2017.

3.2 DONNEES DE DEBIT

Les débits à la sortie de la station de pompage du PSA sont mesurés par un débitmètre électromagnétique. Les données correspondantes ont été fournies par Eloa (exploitant du service public d'assainissement collectif du Bassin d'Arcachon). Elles sont au pas de temps horaire et correspondent au volume écoulé (en m³) pendant chaque heure, arrondi au m³ inférieur. La Figure 5 indique les débits horaires enregistrés par le débitmètre au cours de la campagne.

Les données horaires sont manquantes le 26/06/2017 entre 08:00 et 15:00, c'est-à-dire sur la même période que celle des données manquantes pour la hauteur d'eau dans la bache. Par contre, le volume total cumulé entre 07:00 et 14:00 est indiqué dans les enregistrements et est égal à 44 m³. Afin de combler cette lacune, nous avons remplacé les données manquantes sur cette période par la moyenne de celles mesurées sur la même période pendant les quatre jours suivants. Le volume correspondant est de 44.25 m³. Ces données substituées apparaissent en pointillés rouges sur la Figure 5. Les profils journaliers de débit sont semblables dans leur aspect général à ceux du mois de mars 2017 (voir Figure 3), mais les valeurs maximales de débit apparaissent retardées en fin de matinée.

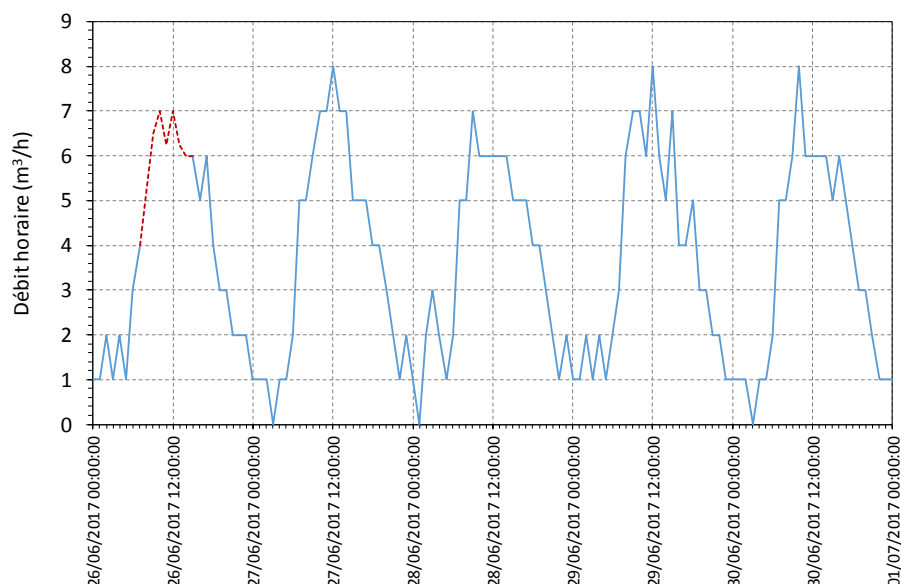


Figure 5 : Débit horaire mesuré en sortie de la station de pompage du PSA du 26/06/2017 au 30/06/2017. Les pointillés rouges correspondent à la période manquante 8h-15h du 26/06/2017 remplacée par la moyenne des valeurs aux mêmes heures des quatre jours suivants.

3.3 CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS

Les campagnes de prélèvements ont été effectuées dans la bêche de la station de pompage du PSA et à l'exutoire de la conduite de refoulement à l'arrivée à la station d'épuration. Les données de débit (Figure 5) n'étaient pas disponibles en temps réel lors des campagnes.

Les campagnes ont donc été déterminées avec les conditions suivantes :

- les débits horaires sont supposés être identiques à ceux mesurés en mars 2017 ;
- les débuts et fins des campagnes d'échantillonnage sont fixés à partir des informations de débit de mars 2017 et dépendent également des contraintes d'accès aux ouvrages et aux préleveurs, et des contraintes horaires sachant qu'il faut au minimum deux personnes sur chaque site de prélèvement (amont et aval de la conduite de refoulement).

Les dates de début et de fin des cinq campagnes d'échantillonnage sont indiquées dans le Tableau 1.

Lieu	Campagne	N° échantillon	Début prélèvement	Fin prélèvement	Durée prélèvement (h)
amont	1	Ech_1001	27/06/2017 11:20	27/06/2017 14:20	3.00
	2	Ech_1002	27/06/2017 16:30	28/06/2017 05:26	12.93
	3	Ech_1003	28/06/2017 06:00	28/06/2017 09:30	3.50
	4	Ech_1004	28/06/2017 16:28	29/06/2017 06:00	13.53
	5	Ech_1005	29/06/2017 06:00	29/06/2017 09:45	3.75
aval	1	Ech_1006	27/06/2017 14:50	27/06/2017 19:00	4.17
	2	Ech_1007	28/06/2017 06:25	28/06/2017 09:30	3.08
	3	Ech_1008	28/06/2017 09:45	28/06/2017 12:15	2.50
	4	Ech_1009	29/06/2017 06:00	29/06/2017 09:30	3.50
	5	Ech_1010	29/06/2017 09:30	29/06/2017 12:45	3.25

Tableau 1 : Début et fin des prélèvements amont et aval, et durée des prélèvements.

Les campagnes de prélèvement sont illustrées en annexe 3. Elles ont été sujettes à plusieurs difficultés et incidents dont les principaux sont indiqués en annexe 4.

4. RESULTATS

4.1 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

Les résultats des analyses sur les 10 échantillons moyens (cinq en amont notés 1001 à 1005, cinq en aval notés 1006 à 1010, voir Tableau 1) sont intégralement disponibles dans la base de données Domineau.

Dans la suite de ce rapport, seuls quelques paramètres classiques (MES, MVS, DCO, DBO₅, COT, COD, NTK, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, P_{tot}, PO₄³⁻, SO₄²⁻, pH) et les résidus de médicaments dont les concentrations dissoutes et particulières sont supérieures aux limites de détection - LoD (acide salicylique, aténolol, carbamazépine, ciprofloxacine, diclofénac et ses métabolites, éconazole, ibuprofène, kétoprofène, paracétamol, propranolol, sulfaméthoxazole et ses métabolites) sont présentés. Les données sont fournies dans le fichier Excel *Données campagnes extraits JLBK pour rapport RILACT et Matlab.xlsx* et les résultats sont présentés sous forme de graphiques ci-dessous. Les données numériques seules sont également fournies dans le fichier Matlab *Arcachon_data.mat*.

Les figures suivantes ont été tracées sous Matlab (annexe 1, paragraphe 8.1). Les résultats présentés dans les graphiques sont discutés ultérieurement dans le paragraphe 4.3.

4.1.1 MES

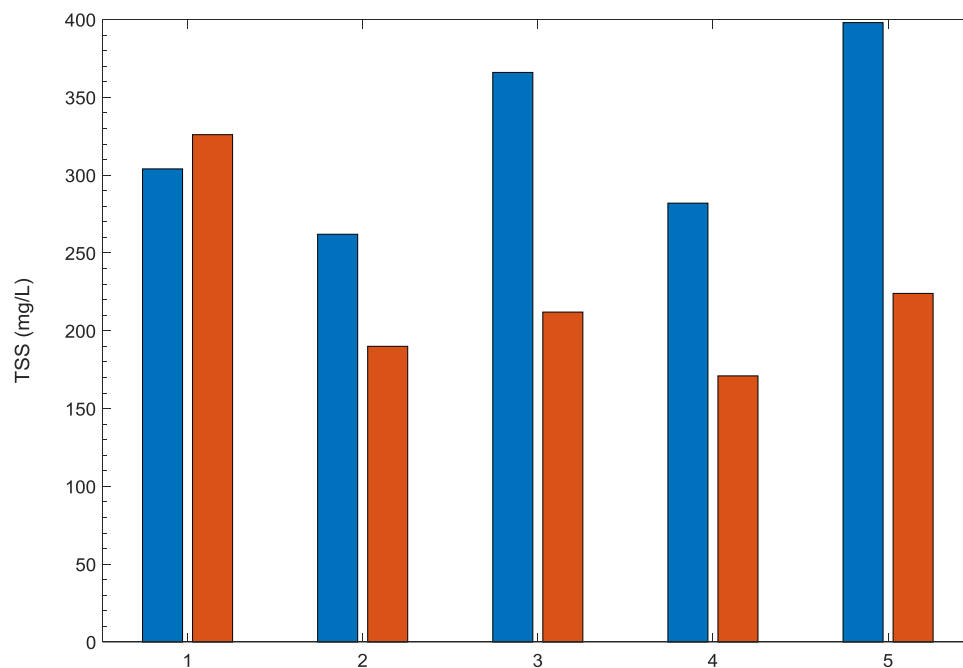


Figure 6 : Concentration en MES pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.2 MVS

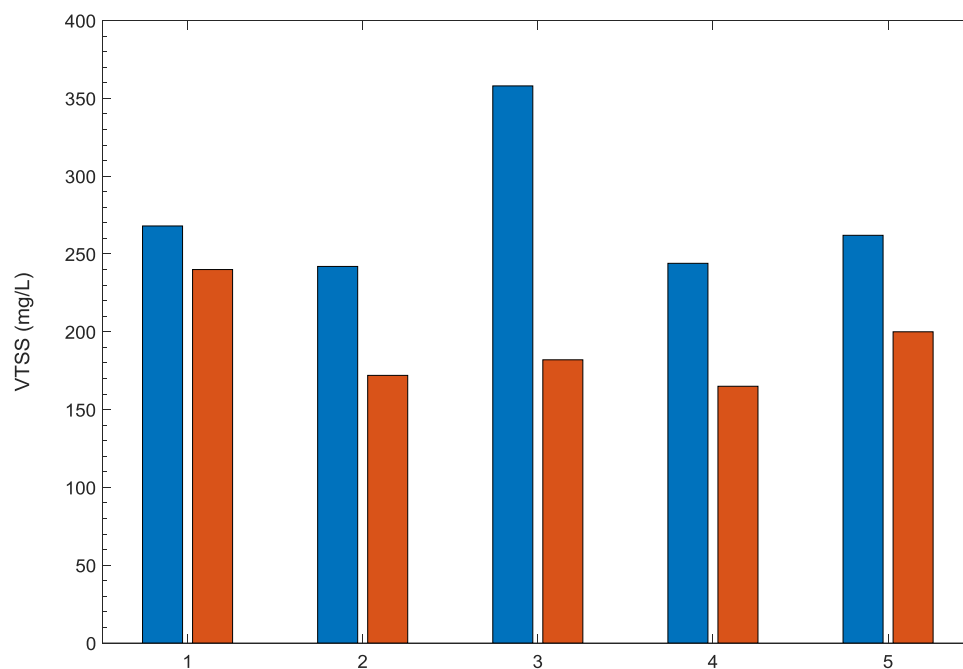


Figure 7 : Concentration en MVS pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.3 DCO

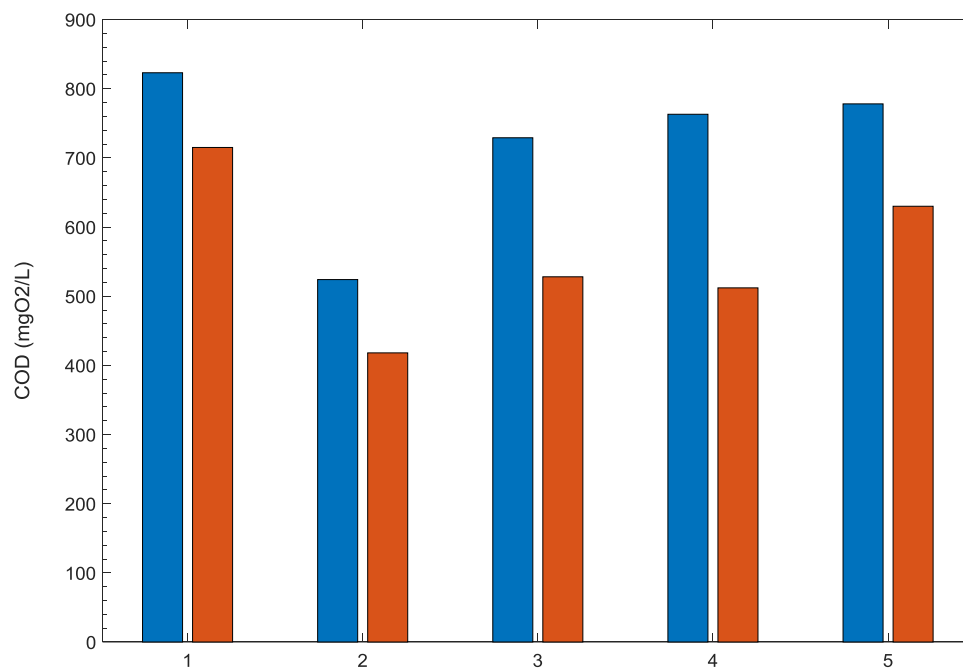


Figure 8 : Concentration en DCO pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.4 DBO₅

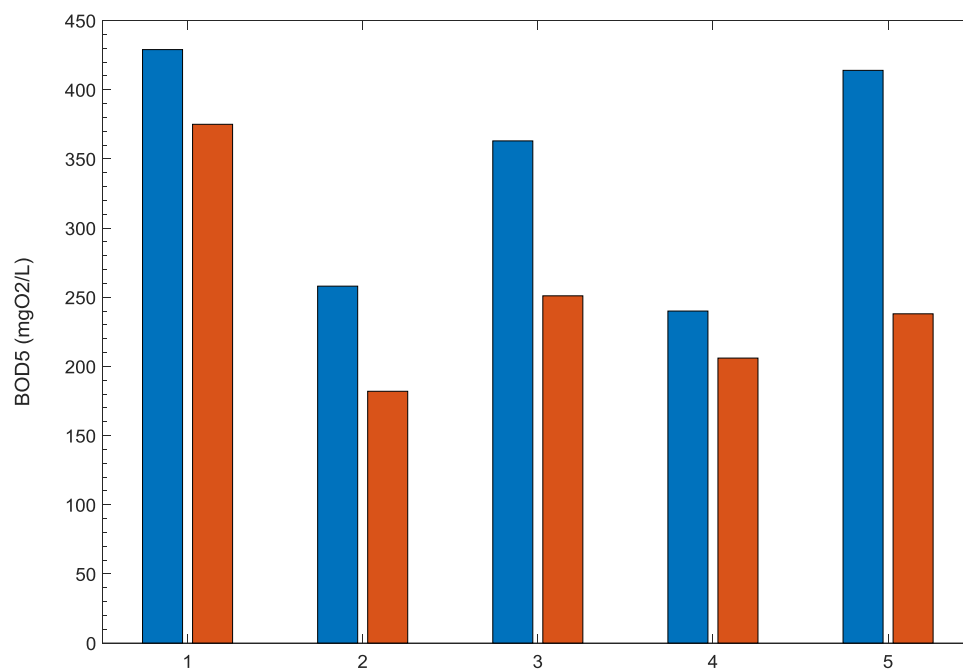


Figure 9 : Concentration en DBO₅ pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.5 COT

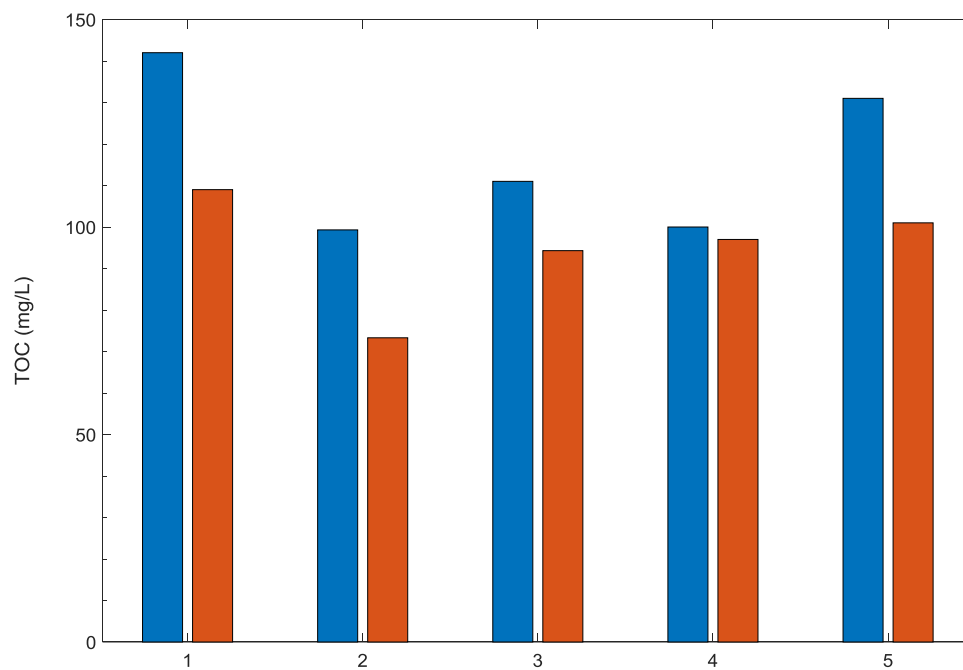


Figure 10 : Concentration en COT pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.6 COD

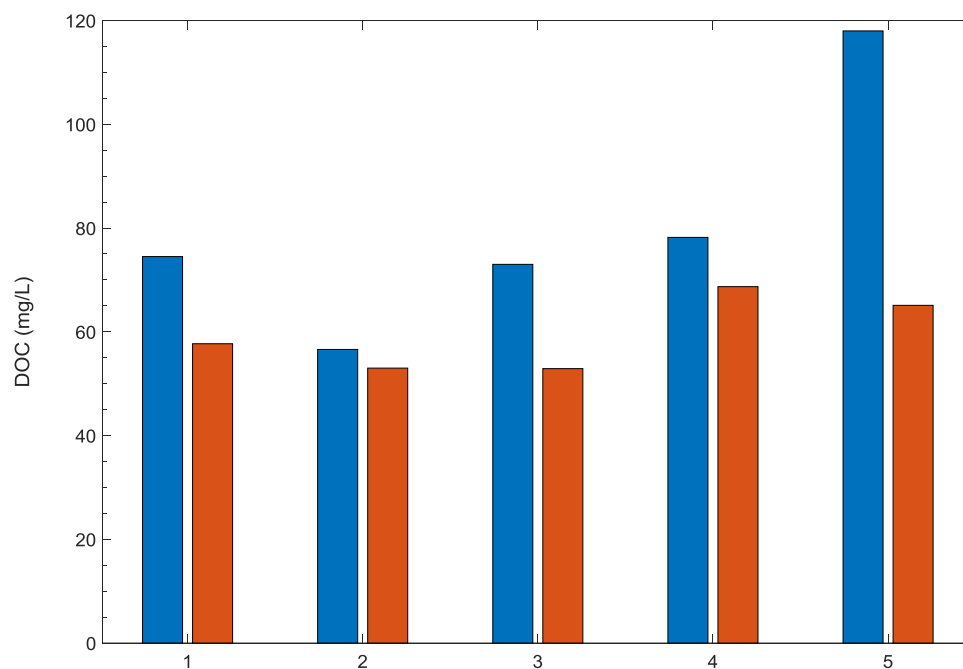


Figure 11 : Concentration en COD pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.7 NTK

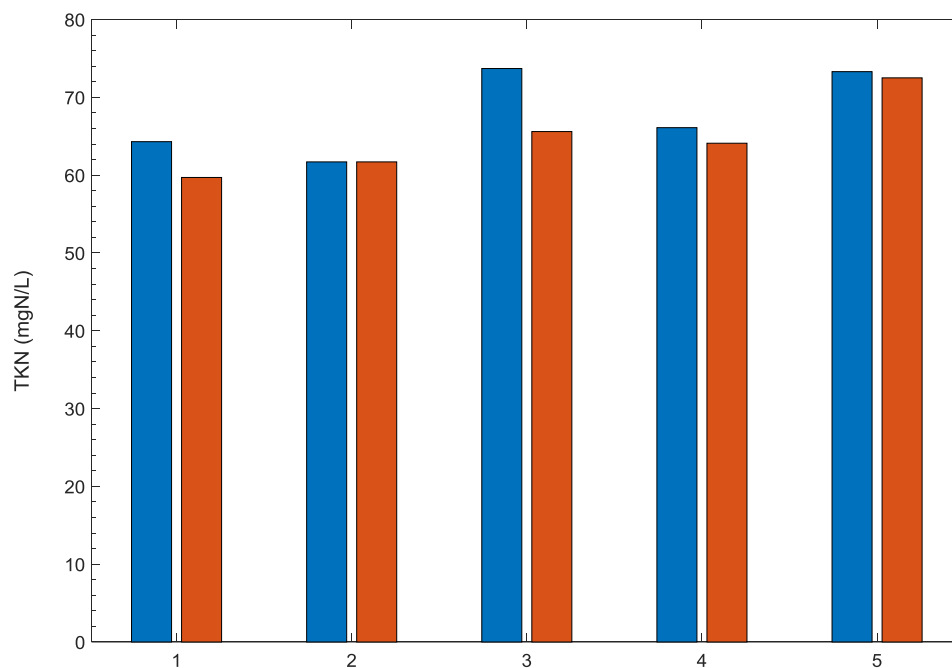


Figure 12 : Concentration en NTK pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.8 NH_4^+

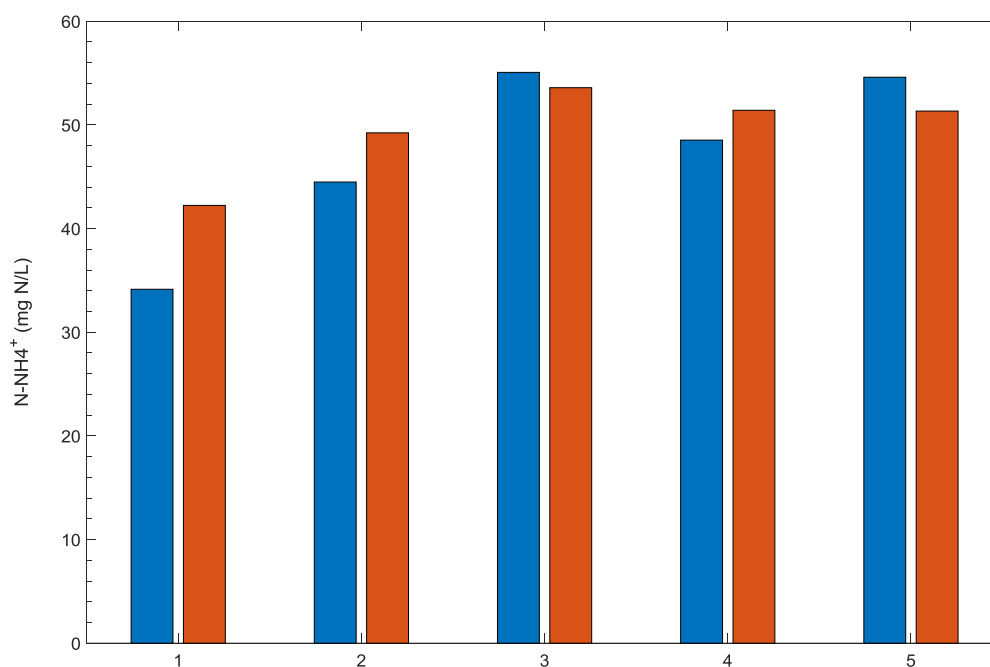


Figure 13 : Concentration en NH_4^+ pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.9 NO₃

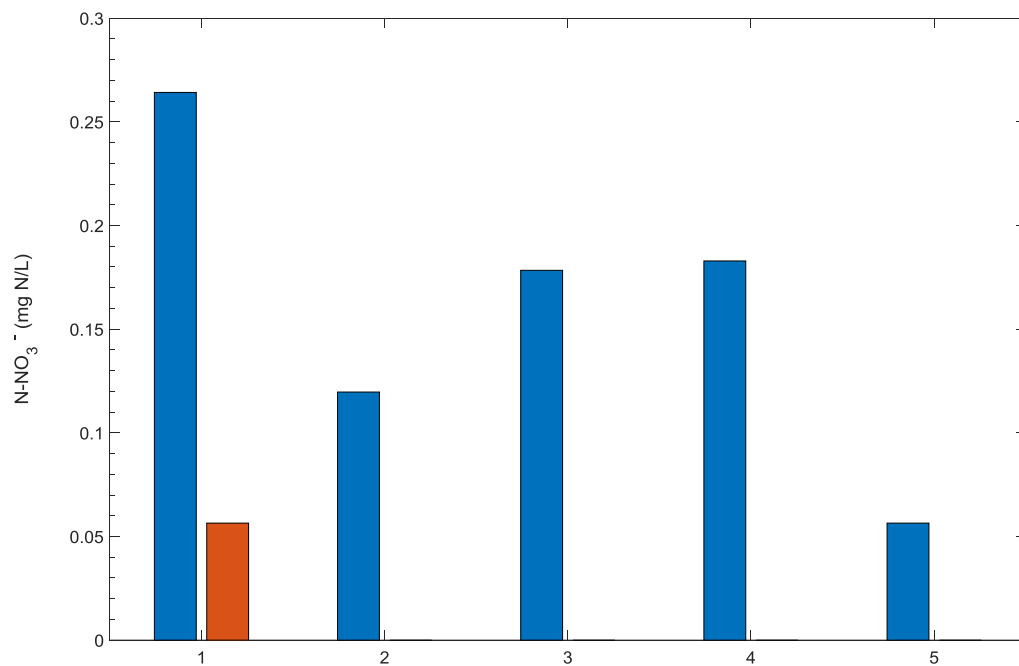


Figure 14 : Concentration en NO₃⁻ pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.10 NO₂

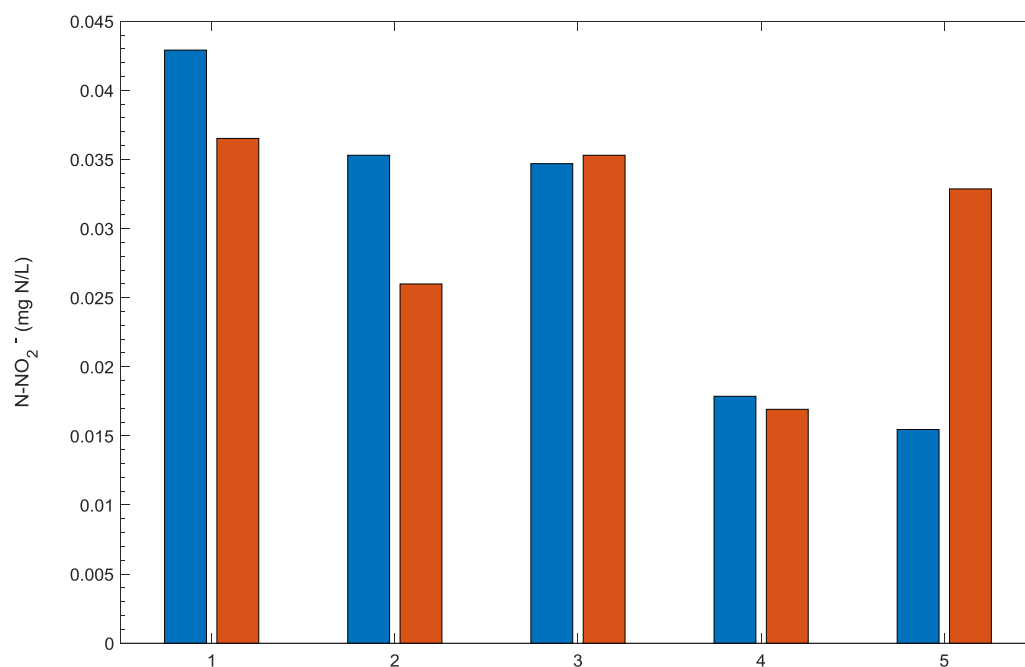


Figure 15 : Concentration en NO₂⁻ pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.11 P_{tot}

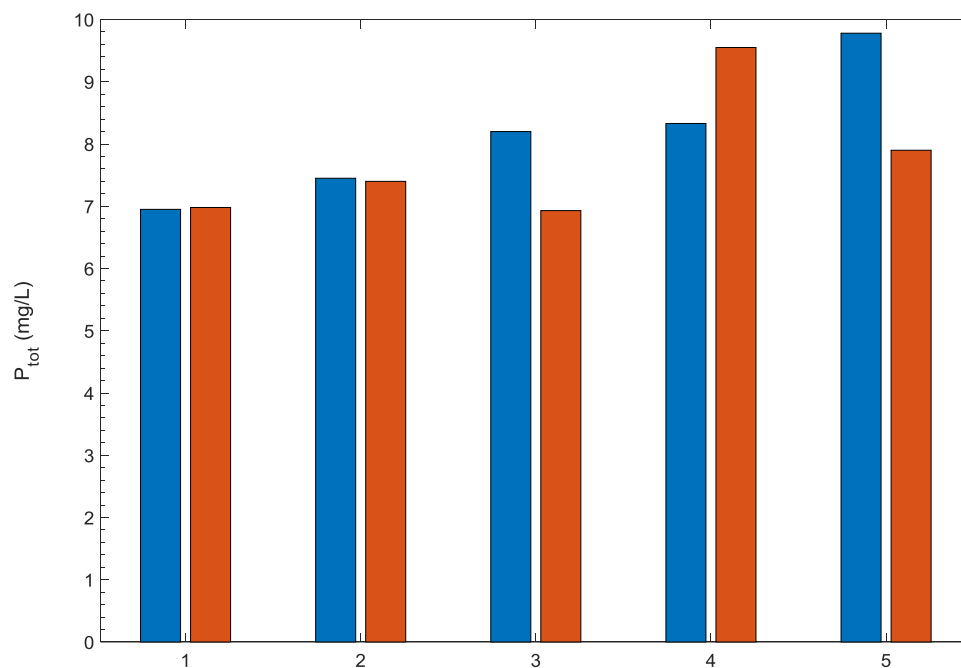


Figure 16 : Concentration en P_{tot} pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.12 PO_4

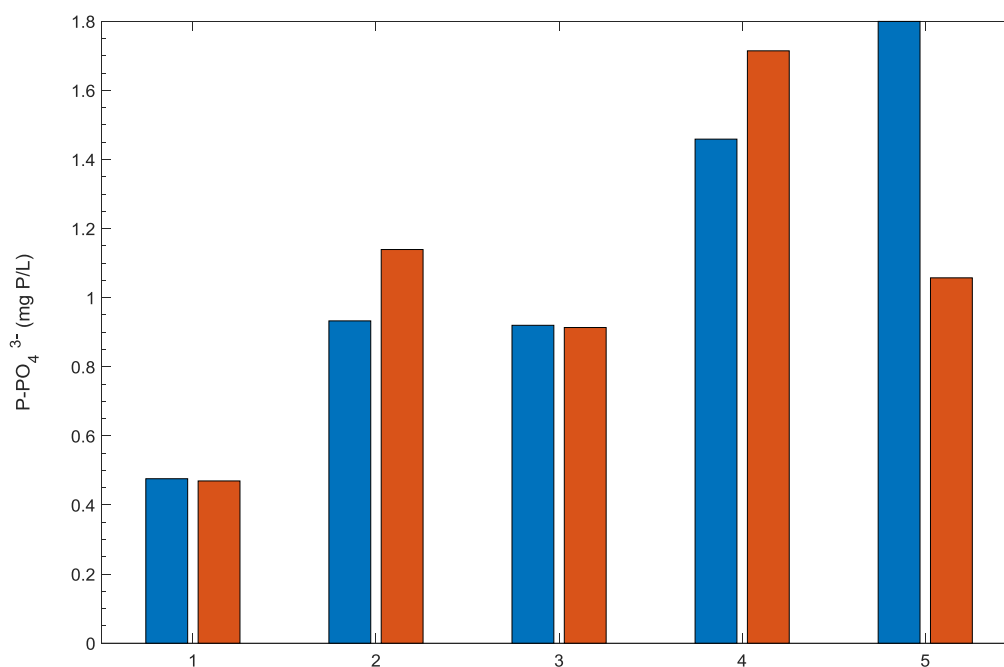


Figure 17 : Concentration en PO_4^{3-} pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.13 SO₄

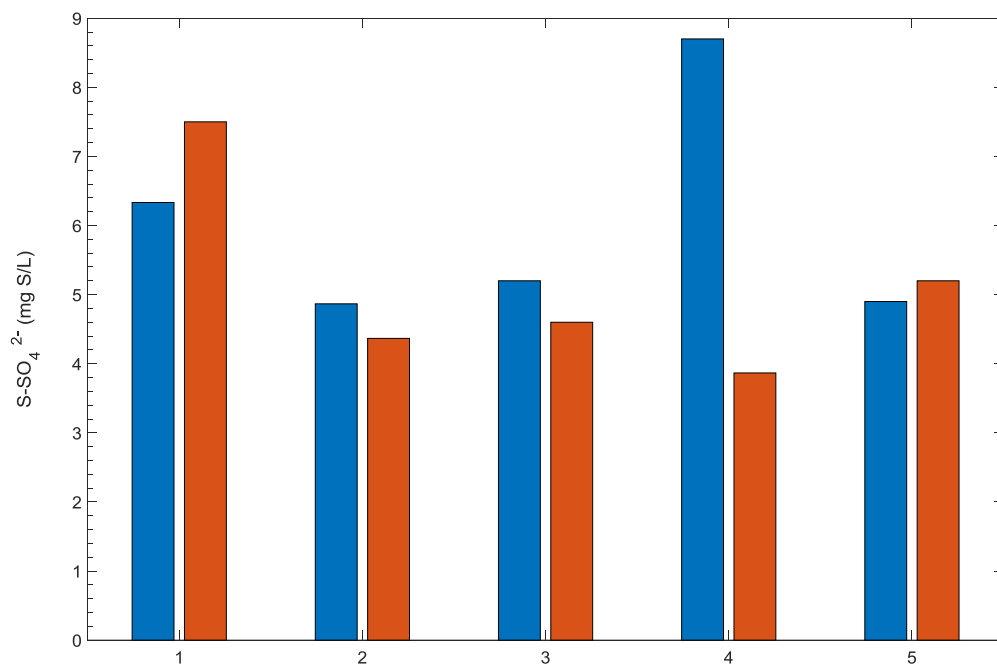


Figure 18 : Concentration en SO_4^{2-} pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.14 pH

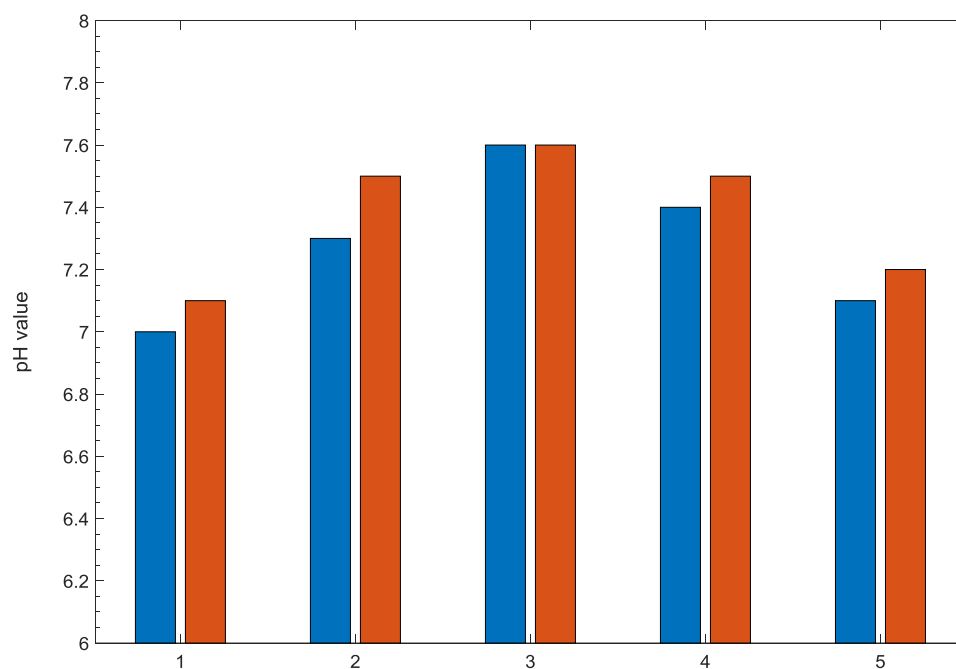


Figure 19 : Valeur du pH pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.15 Acide salicylique

Seule la fraction dissoute est présentée, la fraction particulaire variant de 0.09 à 1.6 % de la concentration totale.

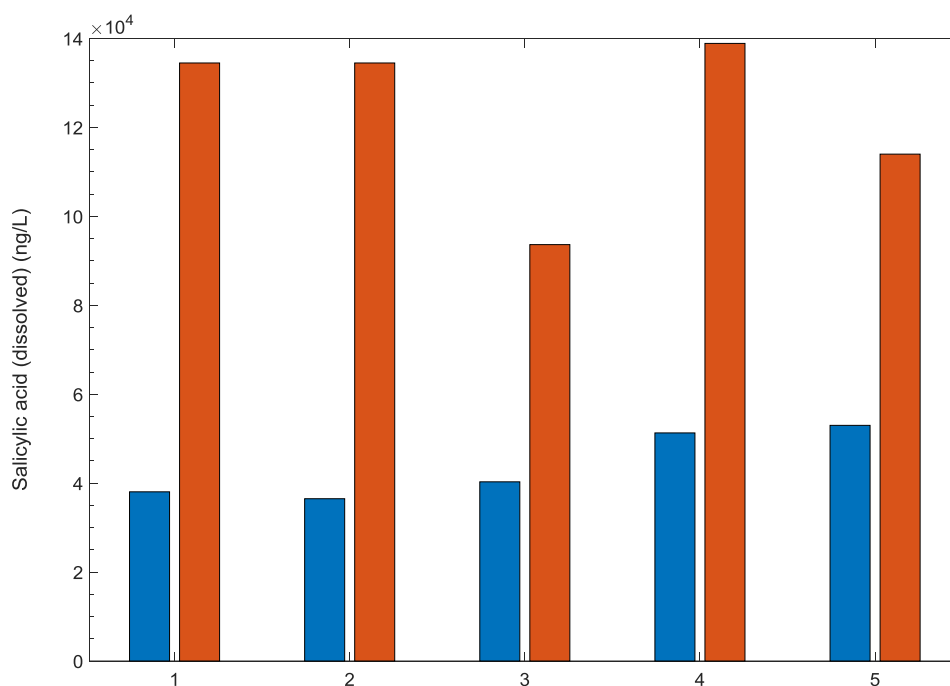


Figure 20 : Concentration en acide salicylique pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.16 Aténolol

Seule la fraction dissoute est présentée, la fraction particulaire variant de 0.45 à 1.5 % de la concentration totale.

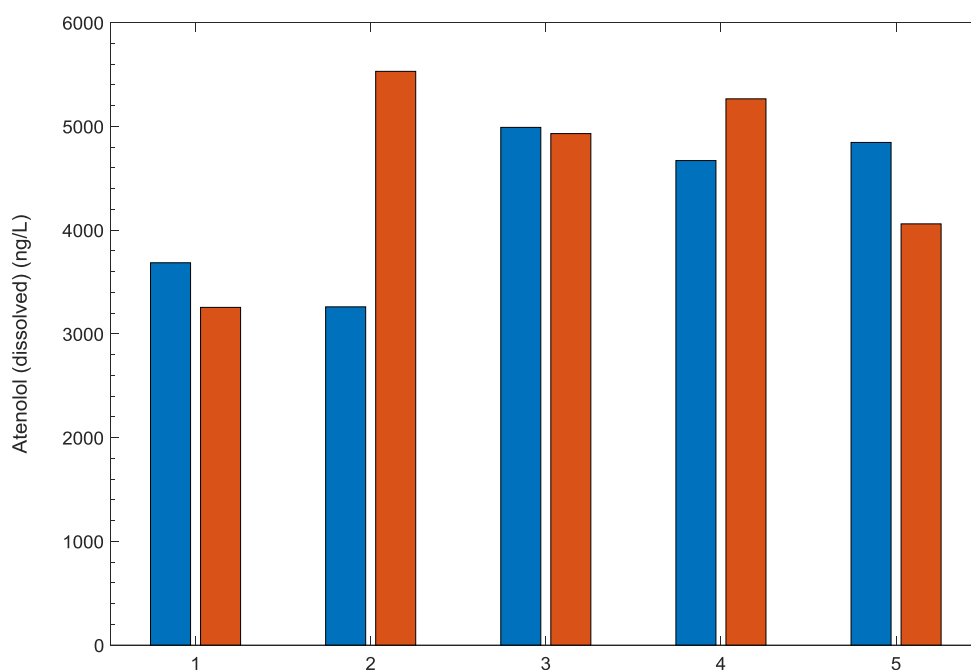


Figure 21 : Concentration en aténolol pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.17 Carbamazépine

Seule la fraction dissoute est présentée, la fraction particulaire étant inférieure à la LoD pour tous les échantillons.

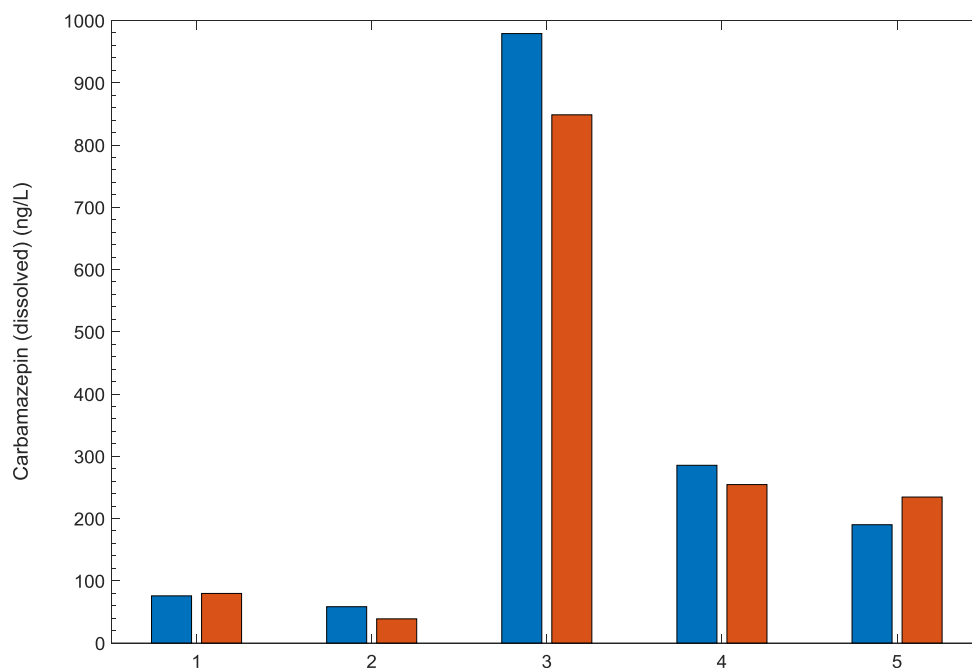


Figure 22 : Concentration en carbamazépine pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.18 Ciprofloxacine

La ciprofloxacine n'a été mesurée qu'en phase dissoute.

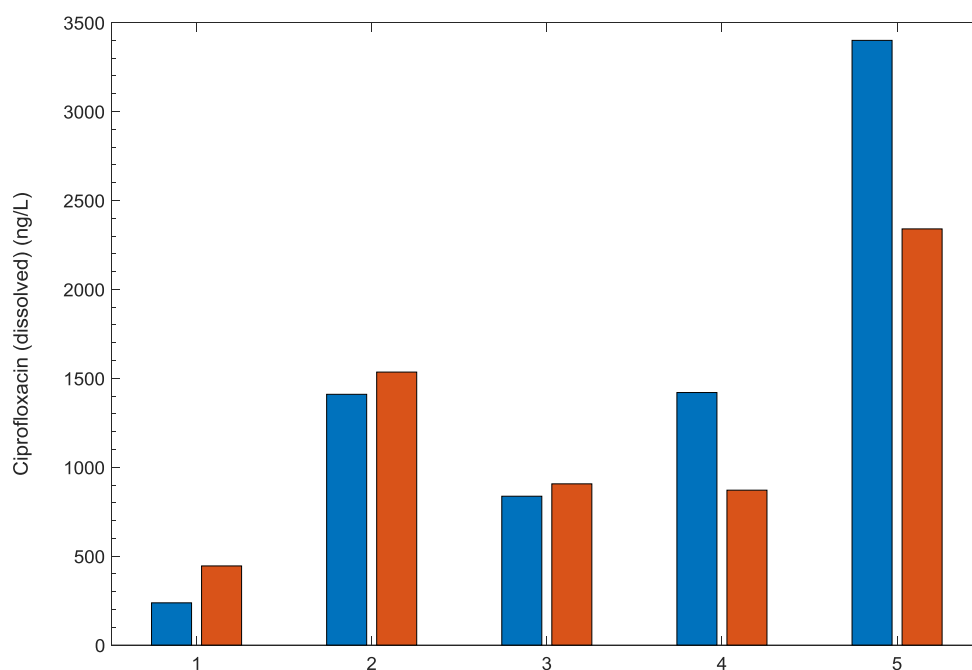


Figure 23 : Concentration en ciprofloxacine pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.19 Diclofénac et métabolites

Seule la fraction dissoute du diclofénac est présentée, la fraction particulaire étant inférieure à la LoD pour tous les échantillons.

Parmi les métabolites analysés (uniquement en phase dissoute), seuls le 1,3-Dihydro-2H-indol-2-one (DCF impurity E) et le 4-hydroxy diclofénac (DCF 4HO) ont été détectés et quantifiés.

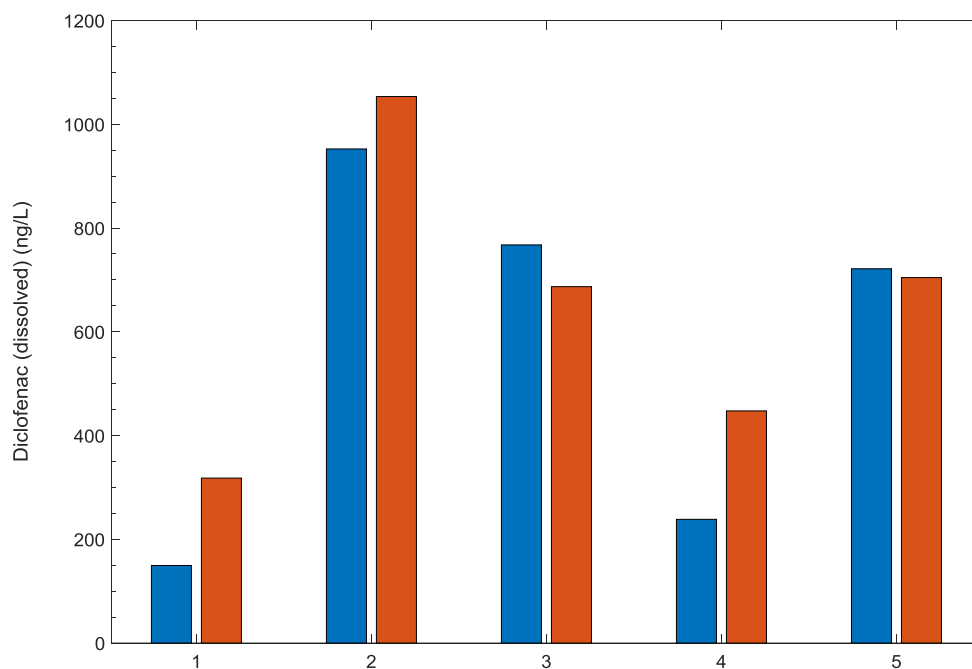


Figure 24 : Concentration en diclofénac pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

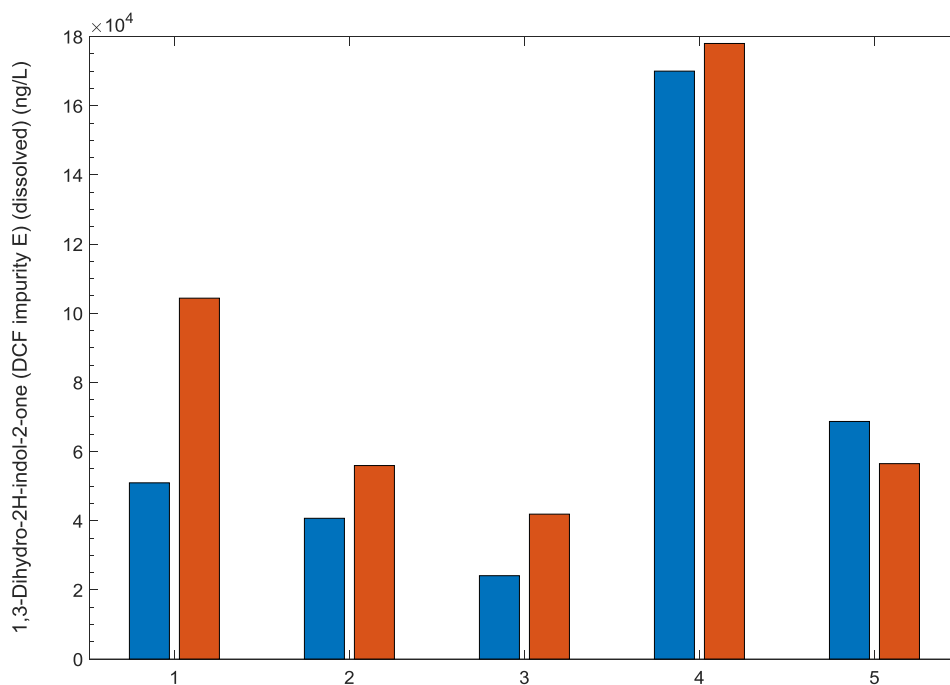


Figure 25 : Concentration en DCF ImpE pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

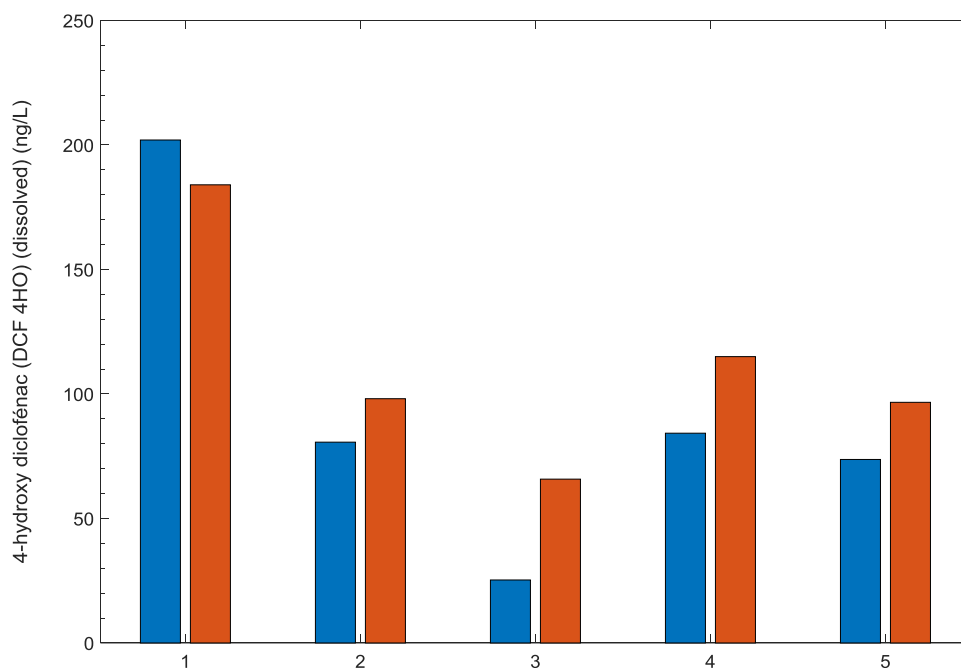


Figure 26 : Concentration en DCF 4HO pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.20 Econazole

Seule la fraction particulaire est présentée, la fraction dissoute étant systématiquement inférieure à la limite de détection pour tous les échantillons.

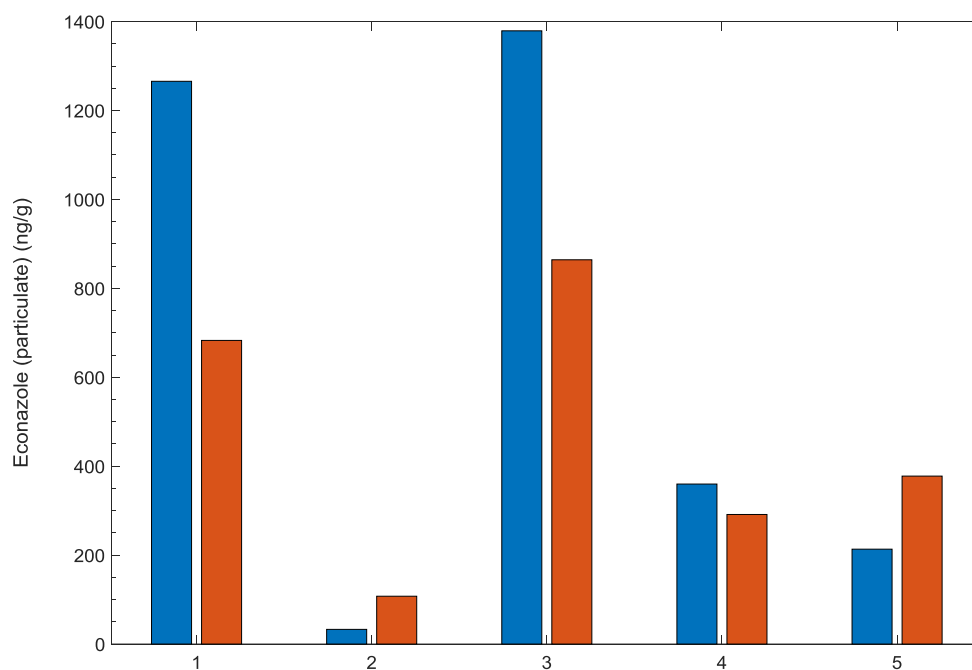


Figure 27 : Concentration en éconazole pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.21 Ibuprofène

Seule la fraction dissoute est présentée, la fraction particulaire variant de 0.22 à 2.4 % de la concentration totale.

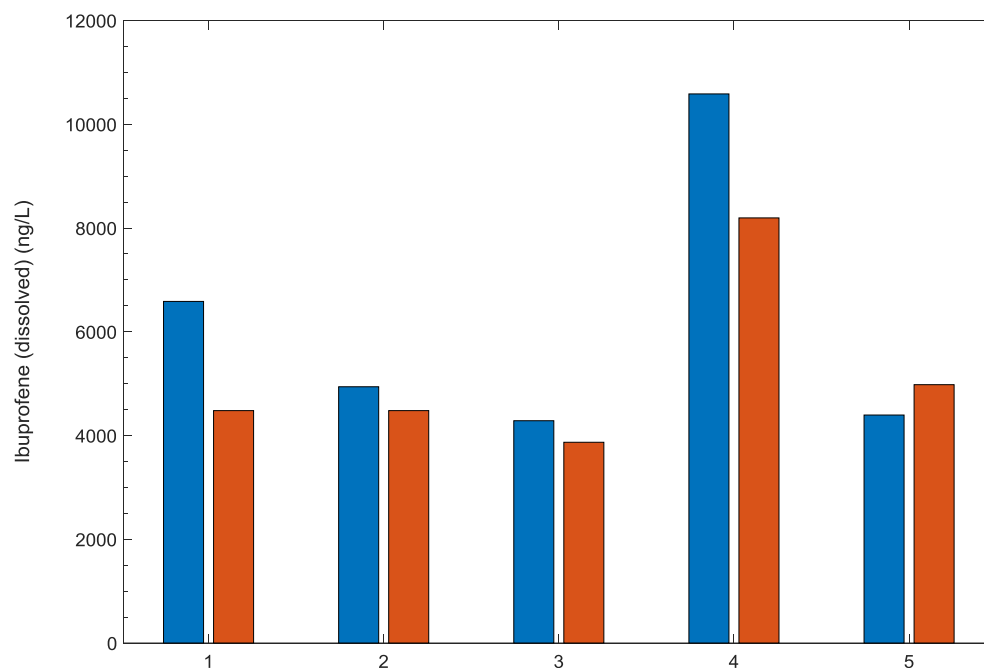


Figure 28 : Concentration en ibuprofène pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.22 Kétoprofène

Seule la fraction dissoute est présentée, la fraction particulaire variant de 0.7 à 2.1 % de la concentration totale.

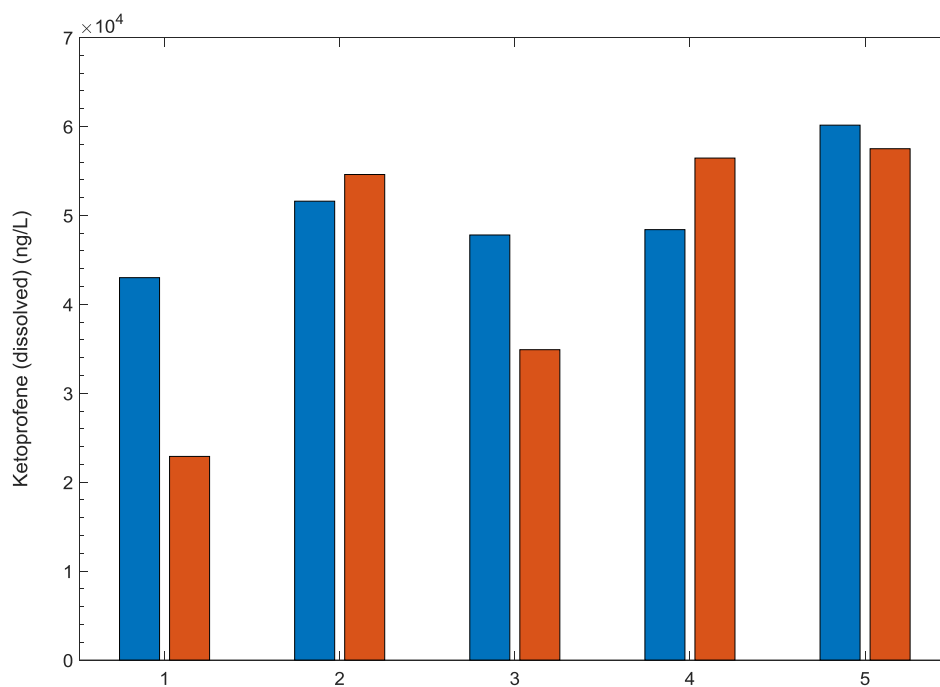


Figure 29 : Concentration en kétoprofène pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.23 Paracétamol

Seule la fraction dissoute est présentée, la fraction particulaire variant de 0.02 à 2.8 % de la concentration totale.

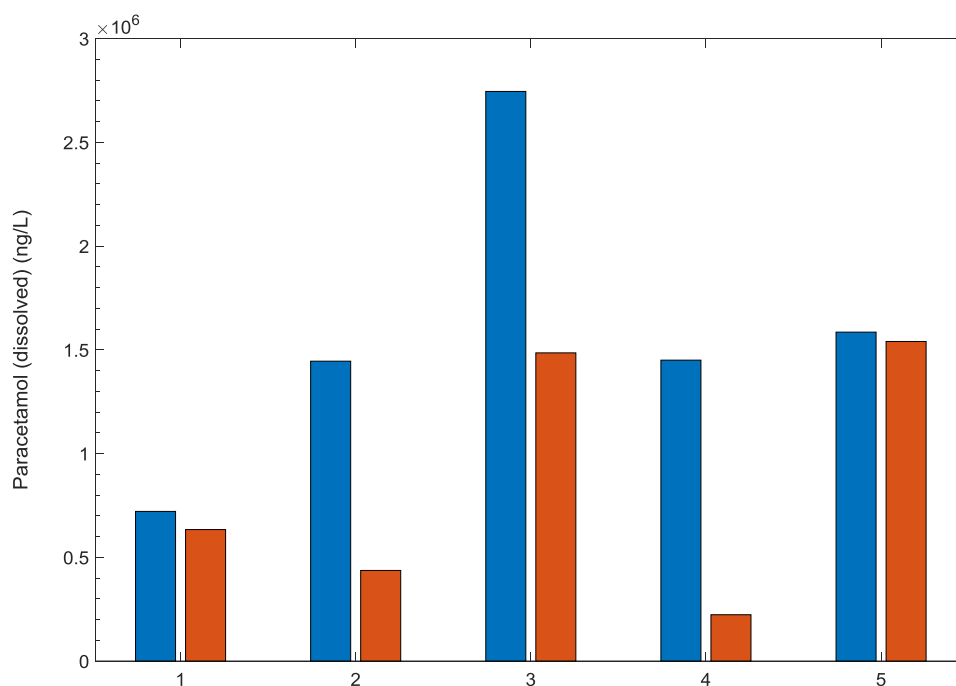


Figure 30 : Concentration en paracétamol pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.1.24 Propranolol

La fraction particulaire variant de 2.2 à 20.2 % de la concentration totale, les deux fractions sont représentées.

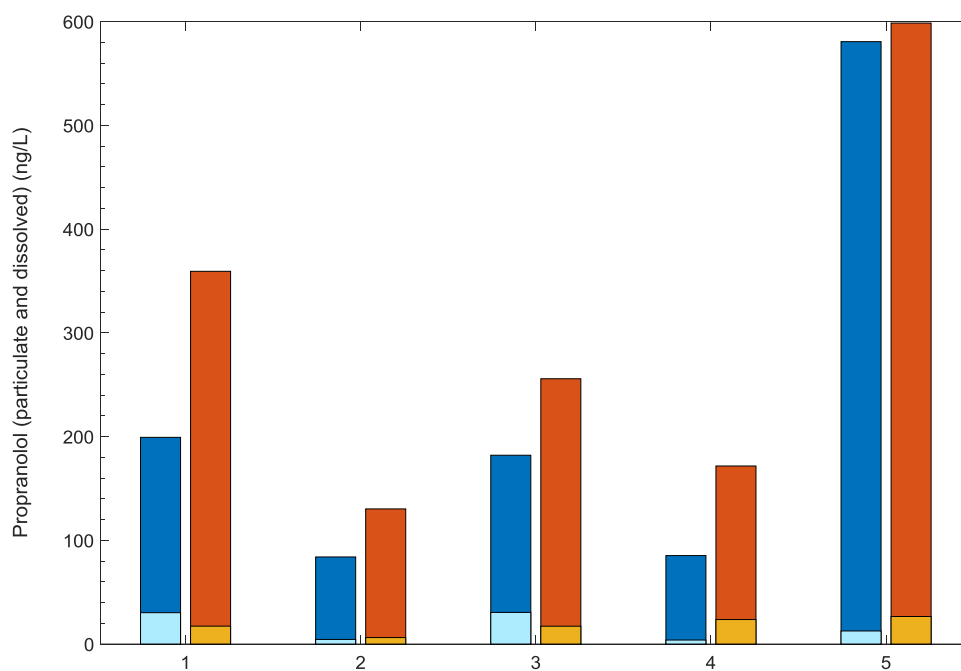


Figure 31 : Concentration totale en propranolol pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.
En couleur clair en partie basse : la concentration particulaire exprimée en ng/L au moyen des concentrations en MES.

4.1.25 Sulfaméthoxazole et N4-acetyl-sulfaméthoxazole (SMX impurity A)

Seule la fraction dissoute du sulfaméthoxazole est présentée, la fraction particulaire variant de 0.12 à 0.73 % de la concentration totale. Parmi les métabolites analysés, seul le N4-acetyl-sulfaméthoxazole (SMX impurity A) a été détecté et quantifié.

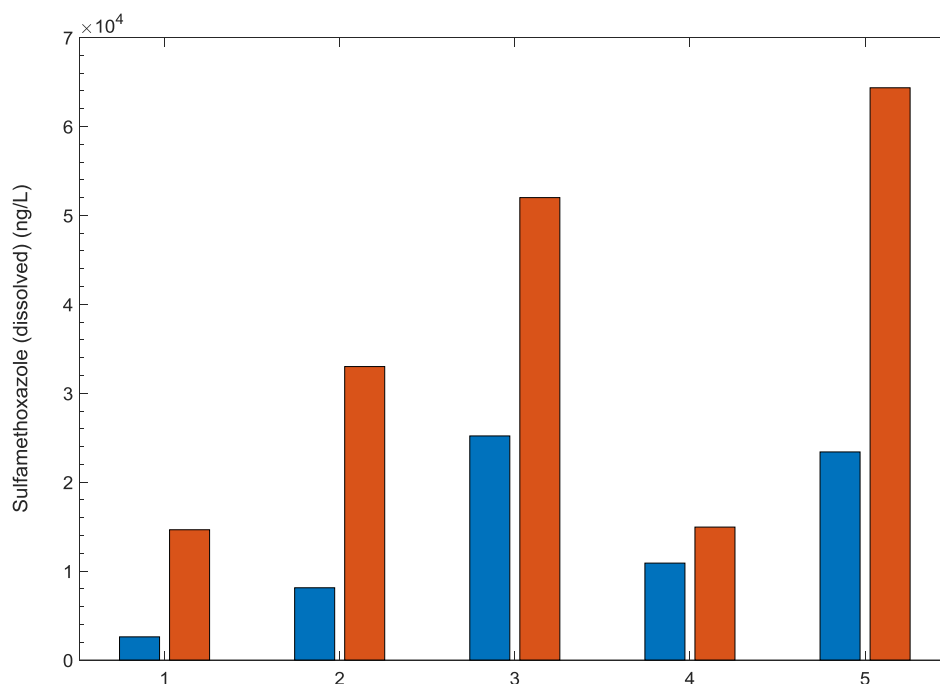


Figure 32 : Concentration en sulfaméthoxazole pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

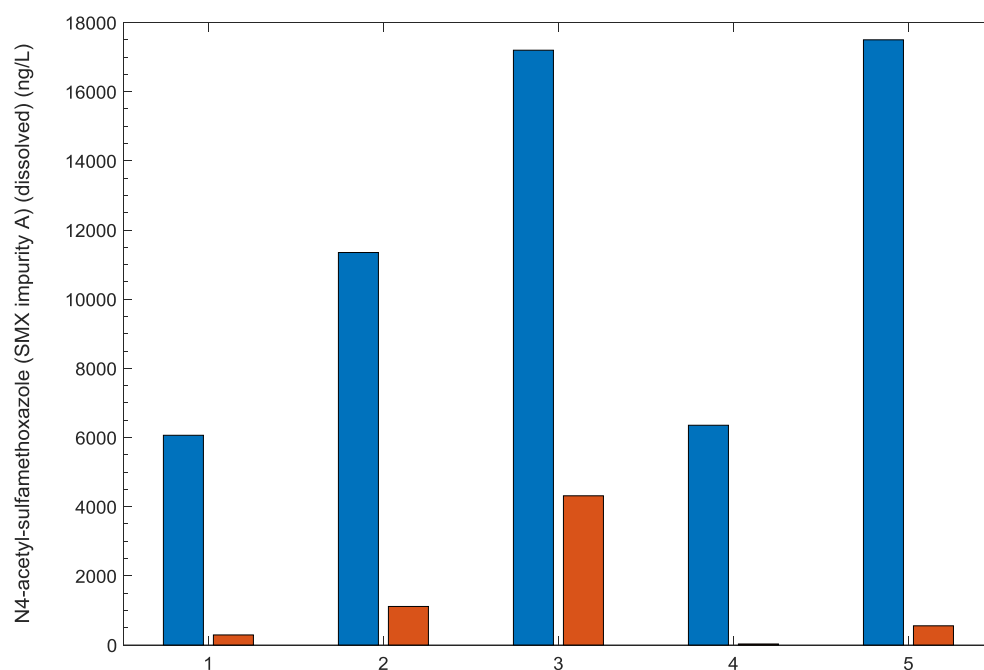


Figure 33 : Concentration en SMX-ImpA pour les 5 campagnes. En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.2 SYNCHRONISATION DES PRELEVEMENTS ET CALCUL DU TEMPS DE SEJOUR

Pour pouvoir prélever en sortie de conduite de refoulement exactement les eaux usées du PSA qui y sont entrées quelques heures plus tôt, il faudrait disposer en continu et en temps réel de l'enregistrement du fonctionnement des pompes et des débits sur la conduite de refoulement, et faire le calcul de propagation des débits dans la conduite. Ces données n'étant pas disponibles en temps réel pendant les campagnes, les données de débit du mois de mars 2017 ont été utilisées pour prédéfinir les campagnes de prélèvements du mois de juin 2017, en faisant l'hypothèse que les débits horaires seraient identiques sur les deux périodes.

Cette hypothèse n'a évidemment pas pu être satisfaite. En conséquence, les prélèvements effectués en sortie de la conduite de refoulement ne correspondent pas de manière totalement satisfaisante aux prélèvements faits dans la bache de la station de pompage décalés de leurs temps de séjour dans la conduite.

Nous avons donc procédé de la manière suivante, en effectuant les calculs *a posteriori* après avoir obtenu les données de débits et de fonctionnement des pompes (voir paragraphe 3). Les échantillons moyens proportionnels au volume écoulé en sortie de la conduite constitués entre les instants t_{s1} et t_{s2} correspondent à des volumes d'eaux usées qui sont entrés dans la conduite entre les instants t_{e1} et t_{e2} . Les calculs sont effectués au pas de temps de 5 minutes en interpolant les débits horaires fournis par le SIBA. On calcule alors, pour chaque pas de temps de 5 minutes, le temps qu'a mis le volume écoulé pendant ces 5 minutes pour parcourir la longueur totale L_{cr} de la conduite de refoulement. Le prélèvement élémentaire réalisé à l'aval à un instant t_s correspond ainsi à un volume d'eaux usées entré dans la conduite à un instant t_e et qui a mis le temps $t_s - t_e$ pour parcourir la distance L_{cr} . On peut ensuite déterminer la distribution des temps de séjour dans la conduite de refoulement et calculer le temps de séjour moyen dans la conduite de l'échantillon moyen aval. On note par ailleurs t_{b1} et t_{b2} les temps entre lesquels le prélèvement moyen amont dans la bache proportionnel aux démarrages des pompes a été effectué. Dans l'idéal, on devrait avoir $t_{b1} = t_{e1}$ et $t_{b2} = t_{e2}$. Les détails des calculs sont fournis en annexe 1 (paragraphe 8.2).

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2 et représentés Figure 34. Par exemple, l'échantillon moyen aval 1006 prélevé à la sortie de la conduite de $t_{s1} = 27/06/2017$ 14:50 à $t_{s2} = 27/06/2017$ 19:00 (barre orange en Figure 34) correspond à un volume entré dans la conduite de $t_{e1} = 27/06/2017$ 12:10 à $t_{e2} = 27/06/2017$ 15:00 (barre jaune en Figure 34). Le temps de séjour moyen dans la conduite de l'échantillon moyen aval est de 3 h 17 min. De son côté, l'échantillon moyen amont 1001 a été prélevé dans la bache de la station de pompage de $t_{b1} = 27/06/2017$ 11:20 à $t_{b2} = 27/06/2017$ 14:20 (barre bleue en Figure 34). Soit avec un décalage de 40 à 50 minutes par rapport aux instants t_{e1} et t_{e2} .

Les temps de séjour moyens dans la conduite des effluents prélevés en aval varient de 3 h 00 min (campagne 3) à 9 h 18 min (campagne 4). Ils sont largement plus longs pour les échantillons nocturnes (7 h 50 min et 9 h³ 17 min, 3 h³

Lieu	Campagne	N° échantillon	Début des prélèvements	Fin des prélèvements	Début entrée conduite du prélèvement aval	Fin entrée conduite du prélèvement aval	Durée de prélèvement (h)	V aval écoulé (m3)	Temps de séjour moyen (h)
amont			tb1	tb2					
diurne 2	1	Ech_1001	27/06/2017 11:20	27/06/2017 14:20			3.00	22.40	
nocturne	2	Ech_1002	27/06/2017 16:30	28/06/2017 05:26			12.93	30.27	
diurne 1	3	Ech_1003	28/06/2017 06:00	28/06/2017 09:30			3.50	18.23	
nocturne	4	Ech_1004	28/06/2017 16:28	29/06/2017 06:00			13.53	30.29	
diurne 1	5	Ech_1005	29/06/2017 06:00	29/06/2017 09:45			3.75	19.12	
aval			ts1	ts2	te1	te2			
diurne 2	1	Ech_1006	27/06/2017 14:50	27/06/2017 19:00	27/06/2017 12:10	27/06/2017 15:00	4.17	19.75	3 h 17min
nocturne	2	Ech_1007	28/06/2017 06:25	28/06/2017 09:30	27/06/2017 19:45	28/06/2017 05:35	3.08	17.19	7 h 50 min
diurne 1	3	Ech_1008	28/06/2017 09:45	28/06/2017 12:15	28/06/2017 06:30	28/06/2017 09:10	2.50	15.54	3 h 00 min
nocturne	4	Ech_1009	29/06/2017 06:00	29/06/2017 09:30	28/06/2017 19:10	29/06/2017 04:50	3.50	17.37	9 h 18 min
diurne 1	5	Ech_1010	29/06/2017 09:30	29/06/2017 12:45	29/06/2017 05:20	29/06/2017 10:00	3.25	23.00	2 h 49 min

Tableau 2 : Instants de début et de fin des prélèvements amont et aval, durée des prélèvements, volume écoulé à l'aval pendant les prélèvements constitutifs de l'échantillon moyen aval et temps de séjour moyen dans la conduite des effluents prélevés à l'aval.

La superposition temporelle des barres bleues et jaunes sur la Figure 34 n'est pas parfaite, pour trois raisons principales : i) la différence des débits entre la période de mars 2017 utilisée comme référence et les débits réels pendant les campagnes de juin 2017, ii) l'impossibilité d'avoir accès aux données de débit en temps réel, iii) des contraintes et difficultés pratiques rencontrées durant les campagnes (défauts et/ou défaillances des préleveurs notamment, coupures de courant dues aux orages violents pendant les campagnes). La superposition est cependant acceptable.

Aussi, pour la suite des calculs et le traitement des données dans ce rapport, nous considérerons que les échantillons moyens amont prélevés durant les campagnes (barres bleues) seront assimilables à ceux qui auraient été idéalement obtenus (barres jaunes) pour correspondre après transfert dans la conduite de refoulement aux échantillons moyens aval qui ont été prélevés (barres oranges).

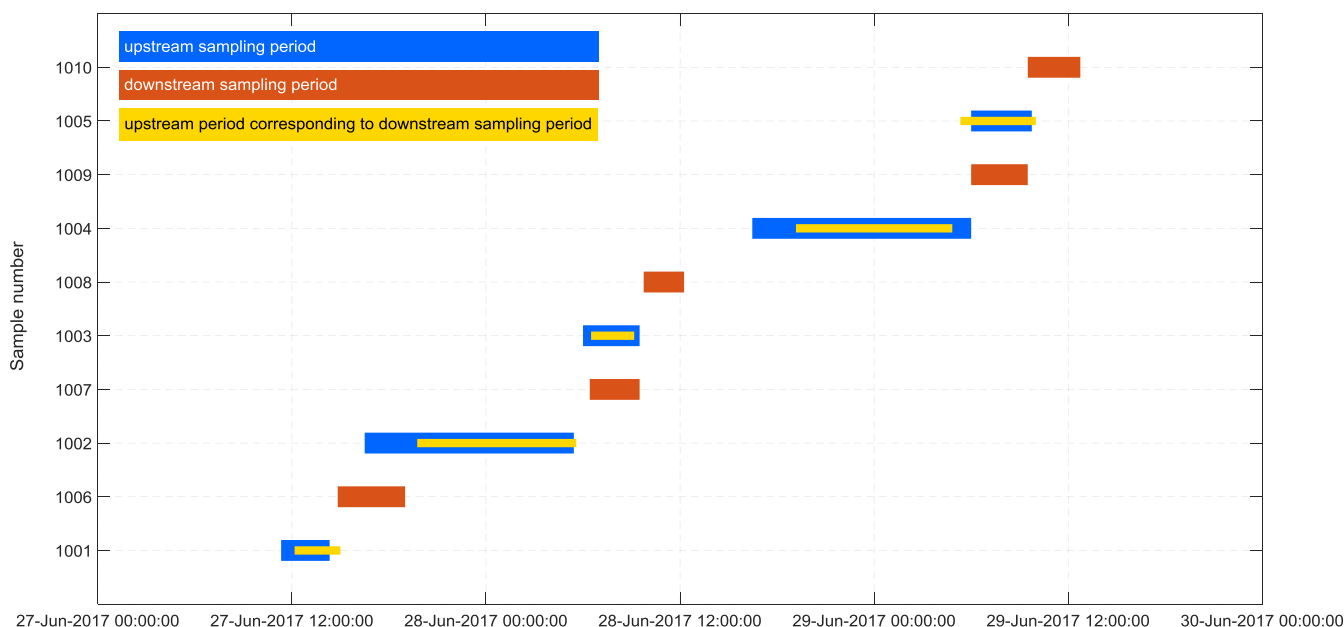


Figure 34 : Périodes de prélèvements. En bleu : périodes de prélèvements effectués en amont de la conduite ; en orange : périodes de prélèvements effectués en aval de la conduite ; en jaune : période des écoulements amont entrant dans la conduite qui correspondent aux prélèvements aval après transfert dans la conduite de refoulement.

4.3 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS

Les évolutions des concentrations des polluants et des indicateurs mesurés, entre l'amont et l'aval de la conduite de refoulement, sont indiquées dans le Tableau 3, campagne par campagne et globalement pour l'ensemble des 5 campagnes. Les valeurs globales pour l'ensemble des 5 campagnes sont calculées avec pondération par les volumes écoulés. Les calculs sont détaillés en annexe 1 (paragraphe 8.3).

Les concentrations en résidus de médicaments sont toutes supérieures à 2 fois la limite de quantification (LoQ) et même, le plus souvent, excèdent la LoQ de plusieurs ordres de grandeur. Les évolutions en pourcentage des concentrations indiquées dans la dernière colonne du Tableau 3 sont donc pertinentes (une seule exception : la concentration en phase particulaire du propranolol dans l'échantillon 1004 qui est de 13.7 ng/g pour une LoQ de 10.7 ng/g).

A titre de comparaison pour les résidus de médicaments, les concentrations moyennes mesurées sur les eaux usées issues du CHAL et du bassin urbain de la station d'épuration de Bellecombe sont indiquées dans le texte (Pouzol, 2018; Wiest *et al.*, 2017). Elles sont établies à partir d'échantillons moyens 24 heures. Le nombre d'échantillons 24 heures utilisé pour le calcul des valeurs moyennes est précisé au fil du texte pour chaque molécule.

Les MES des eaux usées du PSA sont très majoritairement organiques, avec un rapport MVS/MES moyen de 86 % à l'amont et de 87 % à l'aval de la conduite de refoulement. Ces MES très organiques sont en partie dégradées dans la conduite de refoulement, avec une évolution globale de -28.8 %, variant entre +7.2 % (légère hausse pour la campagne 1 de 304 à 326 mg/L, peu significative compte tenu des incertitudes de mesure – voir Figure 6) et -43.7 % pour la campagne 5. Les concentrations amont en MES les plus élevées sont observées pour les campagnes diurnes (Figure 6), et notamment celles de type diurne 1 (campagnes 3 et 5) qui présentent également les évolutions les plus marquées (-42 % et -43 % respectivement). Dans ce cas, les évolutions semblent davantage corrélées aux concentrations amont qu'aux temps de séjour.

L'évolution globale des MVS est similaire à celle des MES, avec une valeur de -27.7 %. Les rapports MVS/MES varient néanmoins très significativement, de 66 à 98 % à l'amont et de 74 à 96 % à l'aval. Entre l'amont et l'aval, ces rapports diminuent pour les campagnes 1 et 3, sont stables pour la campagne 2, et augmentent pour les campagnes 4 et 5. Ces différences sont visibles lorsqu'on compare les concentrations amont et aval en MVS (Figure 7) avec celles des MES (Figure 6).

	PC ID	Campagne 1	Campagne 2	Campagne 3	Campagne 4	Campagne 5	Toutes campagnes
Tséjour (h)		3 h 17 min	7 h 50 min	3 h 00 min	9 h 18 min	2 h 49 min	
MES	7	7.2	-27.5	-42.1	-39.4	-43.7	-28.8
MVS	186	-10.4	-28.9	-49.2	-32.4	-23.7	-27.7
DCO	3	-13.1	-20.2	-27.6	-32.9	-19.0	-22.0
DBO5	1	-12.6	-29.5	-30.9	-14.2	-42.5	-26.5
COT	20	-23.2	-26.2	-15.0	-3.0	-22.9	-18.5
COD	2	-22.6	-6.4	-27.5	-12.1	-44.8	-24.0
NTK	5	-7.2	0.0	-11.0	-3.0	-1.1	-4.2
NH4	12	23.7	10.7	-2.7	5.9	-6.0	6.2
NO3	14	-78.6	-100.0	-100.0	-100.0	-100.0	-95.5
NO2	16	-14.9	-26.4	1.8	-5.3	112.6	19.1
Ptot	8	0.4	-0.7	-15.5	14.6	-19.2	-4.6
PO4	9	-1.3	22.1	-0.7	17.5	-41.2	-3.2
SO4	188	18.4	-10.3	-11.5	-55.6	6.1	-8.8
pH	11	1.4	2.7	0.0	1.4	1.4	1.4
SAL	102	253.5	268.5	132.4	170.8	115.1	186.2
ATE	94	-11.7	69.6	-1.2	12.7	-16.2	8.6
CAR	98	5.1	-33.4	-13.3	-10.9	23.4	-3.6
CIP	95	87.4	8.9	8.3	-38.7	-31.2	6.7
DCF	101	112.7	10.6	-10.5	87.6	-2.4	40.0
DCF-impE	185	104.8	37.5	73.9	4.7	-17.8	38.1
DCF-4HO	177	-8.9	21.6	160.1	36.5	31.1	43.4
ECO	-100	-42.1	136.4	-63.7	-50.9	-0.4	-4.0
IBU	103	-32.0	-9.3	-9.7	-22.6	13.3	-11.1
KET	99	-46.7	5.8	-27.0	16.6	-4.4	-11.4
PAR	93	-12.1	-69.8	-45.9	-84.6	-2.8	-39.7
PRO	97	102.4	56.0	57.4	81.8	0.7	57.2
PROp	-97	-42.9	40.7	-43.5	510.1	110.4	113.9
SMX	96	462.4	306.2	106.3	37.2	175.0	223.1
SMX-impA	174	-95.2	-90.2	-74.9	-99.5	-96.8	-92.1

Tableau 3 : Evolution (en pourcentage) des concentrations en polluants et des indicateurs mesurés entre l'amont et l'aval de la conduite de refoulement, pour les 5 campagnes individuelles et globalement sur l'ensemble des campagnes. Les temps de séjour dans la conduite sont rappelés en haut du tableau. Les baisses de concentrations entre l'amont et l'aval (élimination du polluant) sont notées négativement, les augmentations positivement.

Les indicateurs de pollution carbonée (DCO, DBO₅, COT et COD) montrent des évolutions globales respectives de -22, -26, -18 et -24 %. Il y a donc bien une dégradation significative de la matière organique au sein de la conduite de refoulement, observée Figure 8 à Figure 11. Le rapport DCO/DBO₅ moyen en amont est de 2.20 (compris entre 1.88 et 3.18) et en aval de 2.29 (compris entre 1.91 et 2.65). La DBO₅, plus facilement biodégradable, décroît donc un peu plus rapidement que la DCO durant le transfert dans la conduite. Le rapport COD/COT indique que la fraction dissoute du carbone organique est majoritaire et décroît légèrement de l'amont à l'aval, indiquant que le COD est proportionnellement plus rapidement transformé que le COT. Le rapport COD/COT moyen en amont est de 0.69 (compris entre 0.52 et 0.90) et en aval de 0.63 (compris entre 0.53 et 0.72).

Les concentrations en NTK (Figure 12) sont relativement stables d'une campagne à l'autre en amont (de 61.7 à 73.7 mg N/L) et en aval (de 59.7 à 72.5 mg N/L), avec une évolution globale peu significative de -4.2 %. Les ordres de grandeur des concentrations sont typiques des eaux usées domestiques. Les concentrations en NH₄⁺ (Figure 13) varient un peu plus que les concentrations en NTK : de 34.1 à 54.6 mg N/L en amont et de 42.2 à 53.6 mg N/L en aval, avec un rapport NH₄⁺/NTK de 0.70 en moyenne en amont et de 0.77 en aval. Il y a donc une ammonification partielle dans la conduite.

Les concentrations en nitrates (Figure 14) sont faibles en amont, de 0.06 à 0.26 mg N/L, et non détectables en aval (sauf pour la campagne 1 avec une valeur aval de 0.06 mg N/L). L'évolution globale des concentrations en nitrates est de -95.5 %. Les nitrates sont donc dénitrifiés durant leur transfert dans la conduite qui est en condition anaérobie, ainsi que les mesures complémentaires (partielles) de redox l'ont montré durant les campagnes (Figure 35).

Les nitrites sont présents en concentrations quasiment négligeables, tant en amont qu'en aval (Figure 15).

Les concentrations en P_{tot} sont relativement stables entre 7 et 10 mg P/L, en amont comme en aval (Figure 16), sans évolution globale significative (-4.6 %) mais avec une variabilité importante des évolutions entre campagnes (-19.2 % à 14.6 %). Les concentrations en PO₄³⁻ (Figure 17) représentent en moyenne 13 % de la concentration en P_{tot} et sont plus variables que ces dernières, mais leur évolution globale est peu significative (-3.2 %) tout en étant également assez variable (-41.2 % à 22.1 %) selon les campagnes.

Les mêmes observations peuvent être faites pour les concentrations en SO₄²⁻ (Figure 18), dont on s'attendrait à observer une hausse possible liée à la consommation de nitrates en milieu anaérobie, mais les concentrations en nitrates sont faibles et cette hausse n'est pas observable.

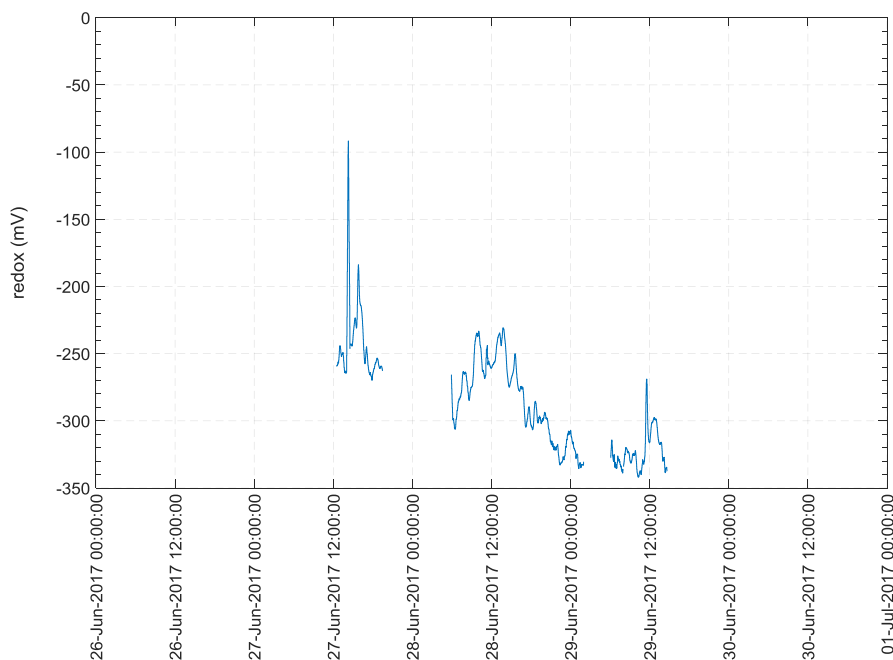


Figure 35 : Potentiel redox mesuré en aval de la conduite durant la campagne de mesure. Les lacunes dans la série de données sont dues à des défaillances techniques (coupures de courant). Des données ultérieures mesurées sur le même site par le SIBA en septembre – octobre 2017 ont confirmé des valeurs du redox comprises entre -150 et -450 mV (voir annexe 2).

Le pH est compris entre 7 et 7.6 en amont et entre 7.1 et 7.6 en aval (Figure 19). On observe une très légère hausse du pH (0.1 unité pH en moyenne) entre l'amont et l'aval pour l'ensemble des échantillons (sauf la campagne 3 où le pH est de 7.6 en amont et en aval), légère hausse qui pourrait être liée à la dénitrification.

Les concentrations en SAL (Figure 20) sont élevées dans les eaux usées du PSA : les concentrations en amont sont comprises entre 36500 et 53000 ng/L, et en aval entre 93650 et 138900 ng/L. En comparaison, elles ne sont en moyenne que de 20377 ng/L dans les eaux usées du CHAL (23 échantillons) et de 28727 ng/L dans les eaux usées urbaines (20 échantillons) arrivant à la station d'épuration de Bellecombe (Pouzol, 2018). On observe une augmentation considérable des concentrations en SAL entre l'amont et l'aval de la conduite (évolution globale de 186.2 %). L'acide salicylique, que l'on dose, est le principal métabolite de la substance active de l'aspirine, l'acide acétylsalicylique. Ce que l'on observe est donc vraisemblablement la dégradation de l'acide acétylsalicylique en acide salicylique (Kujawa-Roeleveld, 2008).

Les concentrations en ATE (Figure 21) sont toutes comprises entre 3255 et 5530 ng/L et évoluent peu entre l'amont et l'aval (sauf campagne 2), indiquant une stabilité de la molécule. Les concentrations moyennes mesurées au CHAL (21 échantillons) et à Bellecombe (19 échantillons) sont globalement un peu inférieures et respectivement de 2553 et 2533 ng/L (Pouzol, 2018).

Les concentrations en CAR (Figure 22) apparaissent très variables d'une campagne à l'autre : les concentrations amont et aval varient respectivement de 79 à 979 ng/L et de 39 à 848 ng/L. L'évolution globale entre l'amont et l'aval est négligeable : -3.6 %, ce qui correspond à la faible biodégradabilité de cette molécule. Les concentrations moyennes mesurées au CHAL (22 échantillons) et à Bellecombe (19 échantillons) sont respectivement de 368 et 648 ng/L (Pouzol, 2018).

Les concentrations en CIP (Figure 23) sont également très variables d'une campagne à l'autre : les concentrations amont varient de 237 à 3400 ng/L. Les concentrations aval sont voisines des concentrations amont pour les campagnes 1 à 3 et sensiblement inférieures pour les campagnes 4 et 5 (avec une évolution respective de -38.7 et -31.2 %). Les concentrations moyennes mesurées au CHAL (23 échantillons) et à Bellecombe (18 échantillons) sont respectivement de 23845 et 16 ng/L (Pouzol, 2018).

Les concentrations en DCF et en deux de ses métabolites (DCF-impE et DCF-4HO) sont représentées respectivement Figure 24 à Figure 26. Le DCF (Figure 24) est présent en concentrations assez variables d'une campagne à l'autre (concentrations amont de 149 à 952 ng/L). Les concentrations de sortie sont soit supérieures (campagnes 1 et 4) soit inférieures (campagnes 2, 3 et 5) aux concentrations d'entrée. Les concentrations moyennes mesurées au CHAL (22 échantillons) et à Bellecombe (19 échantillons) sont respectivement de 339 et 818 ng/L (Pouzol, 2018).

Le métabolite DCF-impE est présent à des concentrations de 31 à 712 fois supérieures à celles du DCF (Figure 25). Comme sa présence n'est pas uniquement liée à celle du DCF, l'interprétation de ces valeurs en lien avec le DCF n'est pas possible. Les concentrations en DCF-4HO (Figure 26) sont largement inférieures à celles du DCF (sauf campagne 1), dans des rapports allant de 0.03 à 0.35. Pour les campagnes 2 à 5, l'évolution des concentrations est positive et varie de 21.6 à 160.1 %. On peut donc suspecter des modifications possibles des métabolites du DCF dans la conduite.

L'éconazole (Figure 27) n'a été mesuré qu'en phase particulaire dans les eaux usées du PSA. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus pour les eaux usées du CHAL dans lesquelles la fraction particulaire de l'éconazole représentait de 86 à 98 % de la concentration totale et pour les eaux usées urbaines de la station de Bellecombe où cette fraction particulaire était de 82 à 97 % (Pouzol, 2018). Les concentrations amont en ECO varient de 33 à 1379 ng/L. Les concentrations aval sont généralement assez différentes des concentrations amont, avec des évolutions très variables comprises entre -63.7 et 136.4 %. L'évolution globale de -4 % n'est donc pas significative.

Les concentrations en IBU (Figure 28) varient globalement entre 4285 et 10585 ng/L. En comparaison, les concentrations moyennes mesurées au CHAL (22 échantillons) et à Bellecombe (20 échantillons) sont respectivement de 6885 et 8813 ng/L (Pouzol, 2018). La Figure 28 montre des évolutions des concentrations fluctuantes, avec des concentrations aval en hausse (+13.3 %) pour la campagne 5 et en baisse (de -9.3 à -32 %) pour les campagnes 1 à 4. L'évolution globale est toutefois légèrement négative (-11.1 %).

Les concentrations amont en KET (Figure 29) sont assez resserrées entre 43000 et 60150 ng/L et nettement supérieures aux concentrations moyennes mesurées au CHAL (22 échantillons) et à Bellecombe (20 échantillons), respectivement de 9385 et 1423 ng/L (Pouzol, 2018). Les évolutions des concentrations sont très variables entre -46.7 et 16.6 %, avec une valeur globale légèrement négative de -11.4 %.

Le paracétamol (Figure 30) est présent à des concentrations très élevées en amont, comprises entre 721 et 2745 µg/L. En comparaison, les concentrations moyennes mesurées au CHAL (21 échantillons) et à Bellecombe (18 échantillons) sont respectivement de 887 et 147 ng/L (Pouzol, 2018). Sauf pour la campagne 5 où il y a une relative stabilité, les évolutions des concentrations en PAR sont toutes fortement négatives entre -12.1 et -84.6 %. L'évolution globale de -39.7 % est significative et indique que le PAR est sujet à une dégradation significative durant le transfert dans la conduite de refoulement.

Le propranolol (Figure 31) est la seule molécule quantifiée à la fois en phases dissoute et particulaire. La fraction particulaire représente de 2 à 15 % de la concentration totale, ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées dans les eaux usées du CHAL et de Bellecombe où les fractions particulières de PRO sont respectivement égales à 13.7 et 14.0 à 14.2 % (Pouzol, 2018). Les concentrations amont en PRO dissous varient de 79.5 à 568 ng/L. En comparaison, les concentrations dissoutes moyennes mesurées au CHAL (23 échantillons) et à Bellecombe (18 échantillons) sont respectivement de 621 et 464 ng/L (Pouzol, 2018). Les évolutions des concentrations totales sont toutes positives, de 0.7 à 102.4 % et avec une valeur globale de 57.2 %. Cette augmentation significative pourrait être due à des métabolites (non dosés) du PRO (dont le métabolite glucuronidé est un des principaux) qui sont retransformés en molécule mère durant le transfert dans la conduite de refoulement.

Le SMX (Figure 32) présente des concentrations amont assez variables, comprises entre 2605 et 22500 ng/L. Les concentrations moyennes mesurées au CHAL (21 échantillons) et à Bellecombe (19 échantillons) sont respectivement de 5885 et 453 ng/L (Pouzol, 2018). Les concentrations aval sont toutes supérieures aux concentrations amont et sont comprises entre 14650 et 64350 ng/L. Ce qui correspond à des évolutions positives de 37.2 à 462.4 % selon les campagnes, et une évolution globale de 223.1 %. On observe donc une augmentation considérable des concentrations en SMX au cours du transfert dans la conduite de refoulement.

Le seul métabolite du SMX quantifié dans les échantillons amont et aval est le SMX-impA dont les concentrations sont elles aussi très variables (Figure 33). Elles varient en amont de 6065 à 17500 ng/L et en aval de 30.45 à 4315 ng/L. Les concentrations aval apparaissent donc très largement inférieures aux concentrations amont : les évolutions varient de -74.9 à -99.5 % selon les campagnes, avec une évolution globale de -92.1 %. Cette quasi disparition du SMX-impA pourrait correspondre à sa reconversion en molécule mère SMX durant le transfert dans la conduite, ce qui pourrait contribuer à expliquer la forte augmentation des concentrations en SMX correspondante.

En exprimant les concentrations de SMX et SMX-impA en mol/L à partir des masses molaires de SMX ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$, 253.278 g/mol) et de SMX-impA ($C_{12}H_{13}N_3O_4S$, 295.314 g/mol) et en les additionnant, on obtient les concentrations cumulées présentées Figure 36.

La conversion de SMX-impA en SMX est insuffisante pour expliquer à elle seule l'augmentation de la concentration totale, sauf pour la campagne 4. Il semble donc que d'autres métabolites dissous et/ou particuliers, non quantifiés dans les échantillons, doivent intervenir, en particulier les métabolites nitrosés. En effet, Bonvin *et al.* (2013) ont mis en évidence la production de SMX à partir du 4-nitroso-SMX, lors d'une étude de dégradation en laboratoire du SMX et de ses métabolites.

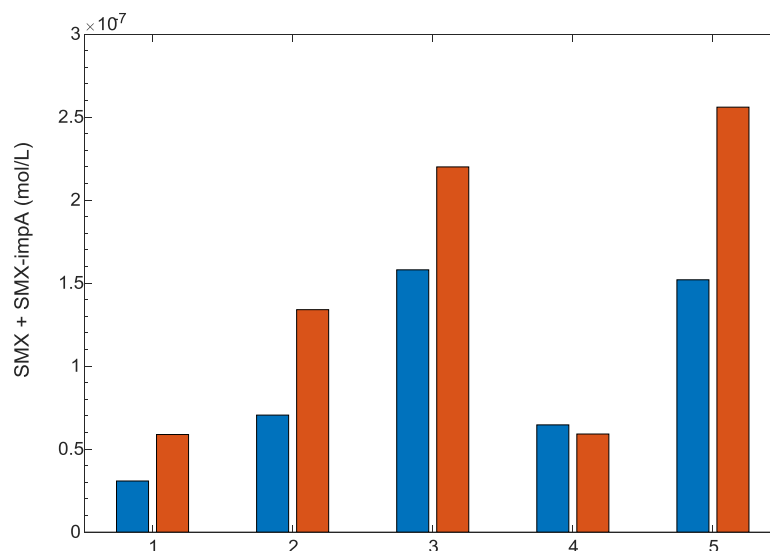


Figure 36 : Concentrations cumulées en SMX et SMX-ImpA (en mol/L) pour les 5 campagnes.
En bleu : échantillon amont, en orange : échantillon aval.

4.4 CONCLUSION SUR LES RESULTATS D'ANALYSES DES ECHANTILLONS

L'étude des polluants et indicateurs mesurés et quantifiés sur les 10 échantillons amont et aval de 5 campagnes de mesure sur la conduite de refoulement des eaux usées du PSA permet de définir trois groupes en fonction de l'évolution des concentrations entre l'amont et l'aval de la conduite :

Groupe 1 - Polluants et indicateurs dont les concentrations ou les valeurs diminuent significativement

- MES, MVS
- DCO, DBO₅, COT, COD, NO₃⁻
- PAR, SMX-impA

Groupe 2 – Polluants et indicateurs dont les concentrations ou les valeurs augmentent significativement

- SAL, SMX
- pH
- PRO

Groupe 3 : Polluants et indicateurs dont les concentrations ou les valeurs soit restent stables soit diminuent et augmentent selon les campagnes

- NTK, NH₄⁺, NO₂⁻, P_{tot}, PO₄³⁻, SO₄²⁻,
- ATE, CAR, CIP, DCF, DCF-impE, DCF-4HO, ECO, IBU, KET, PROp

5. MODÉLISATION

Cette brève partie a pour but de tester rapidement des modèles simples de cinétique de transformation de certains polluants des groupes 1 et 2 définis au paragraphe 4.4. Les conditions expérimentales dans la conduite de refoulement en juin 2017 correspondaient à celles d'une étude exploratoire, nous n'avons donc pas tous les éléments qui seraient nécessaires à une modélisation détaillée (mesures en continu directe des débits, de la température, du pH, de l'oxygène dissous, des concentrations bactériennes dans les eaux, en amont et en aval de la conduite, valeurs intermédiaires le long de la conduite et au cours du temps, etc.).

Le modèle testé est une cinétique d'ordre 1 (modèle classique dans la littérature, voir par exemple Thai *et al.*, 2014 ou Gao *et al.*, 2017) qui permet de déterminer les concentrations en sortie de la conduite de refoulement à partir des concentrations en entrée et du temps de séjour des effluents dans la conduite :

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{Eq. 1}$$

avec C la concentration (mg/L), t le temps (h) et k la constante de vitesse (h^{-1}) positive si la concentration baisse et négative si la concentration augmente.

Avec un schéma numérique d'ordre 1, on résout l'Eq. 1 comme suit, entre deux pas de temps successifs :

$$C_{i+1} = C_i(1 - k\Delta t) \quad \text{Eq. 2}$$

L'objectif est de déterminer, par calage du modèle, les constantes de vitesse k pour les différents polluants sélectionnés pour la modélisation.

Pour chaque campagne et chaque polluant étudié, on fixe la concentration C_0 en amont de la conduite à partir de la valeur mesurée dans les échantillons 1001 à 1005. Puis on estime la valeur de la constante de vitesse k en minimisant l'écart entre la concentration aval C_{fmes} mesurée et la concentration aval C_f calculée par le modèle, par la méthode des moindres carrés et en calculant C_f proportionnellement au débit écoulé dans la conduite à chaque pas de temps. Chaque bâchée parcourant la conduite a donc la même concentration initiale C_0 (hypothèse forte et peu réaliste, mais la seule possible avec les données disponibles) mais ressort de la conduite avec une concentration aval différente selon son temps de parcours de la conduite qui varie avec le débit. Les calculs sont détaillés en annexe 1 (paragraphe 8.4).

Les calculs ont été effectués pour les polluants suivants : DCO, PAR, SMX et SMX-impA. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. On observe que les valeurs des constantes de vitesse k sont très variables d'une campagne à l'autre, et ce pour chacun des polluants.

Polluant	Campagne	C_0	C_{fmes}	k (h^{-1})
DCO (mg/L)	1	823	715	0.0431
	2	524	418	0.0285
	3	729	528	0.1075
	4	763	512	0.0405
	5	778	630	0.0772
PAR (ng/L)	1	721000	633500	0.0397
	2	1445000	436500	0.1570
	3	2745000	1485000	0.2039
	4	1450000	223000	0.1961
	5	1585000	1540000	0.0105
SMX (ng/L)	1	2605	14650	-0.5359
	2	8125	33000	-0.1677
	3	25200	52000	-0.2448
	4	10900	14950	-0.0318
	5	23400	64350	-0.3754
SMX-impA (ng/L)	1	6065	291.5	0.9140
	2	11350	1115	0.3195
	3	17200	4315	0.4543
	4	6355	30.45	0.6358
	5	17500	555.5	1.2104

Tableau 4 : Constante de vitesse k des cinétiques d'ordre 1 pour 4 polluants et chacune des 5 campagnes.

Il existe encore peu d'études sur les cinétiques de dégradation en réseau d'assainissement dans la littérature, la plupart d'entre elles évaluant des cinétiques de dégradation en station de traitement des eaux usées (en présence d'une forte concentration de biomasse, généralement en conditions aérobies) et non durant le transport en réseau d'assainissement (par ex. McCall *et al.*, 2016b). Ou alors en conditions aérobies (par ex. McCall *et al.*, 2016b). On mentionnera en particulier Jelic *et al.* (2015) qui ont suivi l'évolution de 43 substances pharmaceutiques dans un réseau anaérobie, mais sans déterminer de cinétiques. Ils ont également observé une hausse des concentrations en SMX, qu'ils attribuent à la re-transformation de métabolites vers la molécule mère, sans toutefois avoir mesuré les métabolites. Gao *et al.* (2017) ont mesuré des drogues illégales en réseau d'assainissement et calé des modèles de cinétique de dégradation d'ordre 0 ou 1, avec des valeurs de demi-vie très variables selon les molécules. Le modèle d'ordre 1 apparaît le plus adapté aux conditions anaérobies (conduite en charge). McCall *et al.* (2017) présentent une des premières études complètes de modélisation de dégradation des médicaments en réseau

Même en tenant compte des incertitudes au niveau de couverture de 95 % sur les résultats d'analyse des concentrations amont et aval en médicaments (Tableau 5), la variabilité des constantes de vitesse k reste très importante. Avec les données disponibles, il n'est donc pas possible de déterminer, avec une précision compatible avec les incertitudes de mesure, des valeurs moyennes des constantes de vitesse k pour des cinétiques d'ordre 1 pour chaque polluant étudié.

	PC ID	Incertitude élargie (95 %)
PAR	93	12.0
SMX	96	25.0
SMX-impA	174	12.0

Tableau 5 : Incertitude élargie (niveau de couverture de 95 %) sur les concentrations en résidus de médicaments (extrait de la base Domineau).

La Figure 37 illustre les calculs pour la campagne 1 dans le cas du SMX-impA. Toutes les bâchées ont une concentration initiale C_0 égale à 6065 ng/L. La campagne 1 comporte 50 bâchées, dont les temps de transit dans la conduite de refoulement varient entre 160 minutes (2h40) et 235 minutes (3h55). En fonction du temps de séjour, la concentration C_f à l'aval des bâchées varie entre 481 ng/L (pour les temps de séjour les plus courts) et 146 ng/L (pour les temps de séjour les plus longs). Le calage de la constante de vitesse $k = 0.9140 \text{ h}^{-1}$ permet d'obtenir une concentration moyenne à l'aval pondérée par les débits de 291.5 ng/L, c'est-à-dire la valeur mesurée dans l'échantillon 1006. On comprend que la concentration initiale C_0 constante joue un rôle déterminant dans les calculs des cinétiques de transformation et qu'il serait nécessaire, pour aller plus loin, de passer d'échantillons moyens amont et aval à des échantillons à des pas de temps beaucoup plus courts, par exemple 10 ou 15 min, couplés à des mesurages en continu du débit, de la température et du redox.

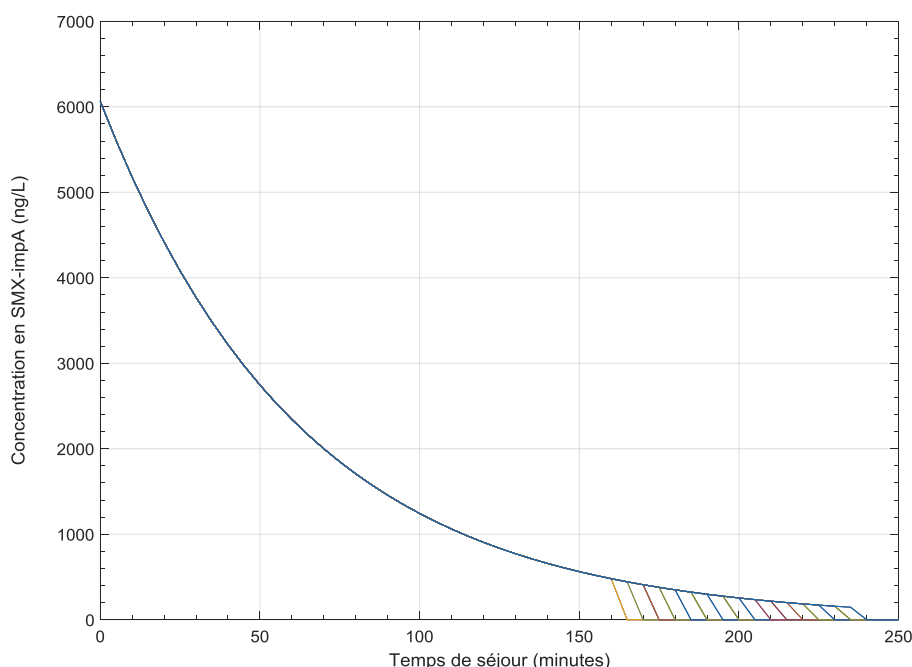


Figure 37 : Concentrations en SMX-impA à l'aval de la conduite de refoulement calculées avec une cinétique d'ordre 1, campagne 1.

6. CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude des polluants et indicateurs mesurés et quantifiés sur les 10 échantillons amont et aval de 5 campagnes de mesure sur la conduite de refoulement des eaux usées du PSA permet de définir trois groupes en fonction de l'évolution des concentrations entre l'amont et l'aval de la conduite :

Groupe 1 - Polluants et indicateurs dont les concentrations ou les valeurs diminuent significativement

- MES, MVS
- DCO, DBO₅, COT, COD, NO₃⁻
- PAR, SMX-impA

Groupe 2 – Polluants et indicateurs dont les concentrations ou les valeurs augmentent significativement

- SAL, SMX
- pH
- PRO

Groupe 3 : Polluants et indicateurs dont les concentrations ou les valeurs soit restent stables soit diminuent et augmentent selon les campagnes

- NTK, NH₄⁺, NO₂⁻, P_{tot}, PO₄³⁻, SO₄²⁻,
- ATE, CAR, CIP, DCF, DCF-impE, DCF-4HO, ECO, IBU, KET, PROp

Un modèle d'évolution des concentrations entre l'amont et l'aval de la conduite de refoulement en simulant le transfert des bâchées a été testé pour 4 polluants : DCO, PAR, SMX et SMX-impA, sous forme d'une cinétique d'ordre 1. Avec les données disponibles, il n'est pas possible de déterminer, avec une précision compatible avec les incertitudes de mesure, des valeurs moyennes des constantes de vitesse k pour des cinétiques d'ordre 1 pour chaque polluant étudié.

La conduite de refoulement se comporte clairement comme un bioréacteur anaérobie dans lequel les polluants, et notamment les résidus de médicaments des groupes 1 et 2, sont soumis à des transformations bio-physico-chimiques. Ces phénomènes sont significatifs en quelques heures et devraient être pris en compte dans les modèles de transfert des résidus de médicaments en réseau. D'autres actions en cours du projet RILACT visent à évaluer si ces transformations sont également significatives dans les écoulements aérobie en réseaux gravitaires.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bonvin F., Omlin J., Rutler R., Schweizer W.B., Alaimo P.J., Strathmann T.J., McNeill K., Kohn T. (2013). Direct Photolysis of Human Metabolites of the Antibiotic Sulfamethoxazole: Evidence for Abiotic Back-Transformation. *Environmental Science & Technology* 47, 6746-6755.
- Gao J., Banks A., Li J., Jiang G., Lai F. Y., Mueller J. F., Thai P. K. (2017). Evaluation of in-sewer transformation of selected illicit drugs and pharmaceutical biomarkers. *Science of the Total Environment*, 609, 1172-1181. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.231.
- Jelic A., Rodriguez-Mozaz S., Barcelo D., Gutierrez O. (2015). Impact of in-sewer transformation on 43 pharmaceuticals in a pressurized sewer under anaerobic conditions. *Water Research*, 68, 98-108. doi: 10.1016/j.watres.2014.09.033.
- Kujawa-Roeleveld K. (2008). *Biodegradability and fate of pharmaceutical impact compounds in different treatment processes. Deliverable 4.1.3 of the SWITCH Project*, co-funded by the European Commission within the Sixth Framework Programme (2002-2006), accessible en ligne http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/W4-1_GEN_RPT_D4.1.3_Biodegradability_and_fate_of_phamarceutical_compounds.pdf.
- McCall A.-K., Scheidegger A., Madry M. M., Steuer A. E., Weissbrodt D. G., Vanrolleghem P. A., Kraemer T., Morgenroth E., Ort C. (2016a). Influence of Different Sewer Biofilms on Transformation Rates of Drugs. *Environ. Sci. Technol.*, 50(24), 13351–13360. doi: 10.1021/acs.est.6b04200.
- McCall A.-K., Bade R., Kinyua J., Lai F. Y., Thai P. K., Covaci A., Bijlsma L., van Nuijs A. L. N., Ort C. (2016b). Critical review on the stability of illicit drugs in sewers and wastewater samples. *Water Research*, 88, 933-947. doi: 10.1016/j.watres.2015.10.040.
- McCall A.-K., Palmitessa R., Blumensaat F., Morgenroth E., Ort C. (2017). Modeling in-sewer transformations at catchment scale implications on drug consumption estimates in wastewater-based epidemiology. *Water Research*, 122, 655-668. doi: 10.1016/j.watres.2017.05.034.
- Pouzol T. (2018). *Monitoring and modelling of pharmaceuticals in wastewater - Daily and hourly loads in both hospital and urban wastewater*. PhD thesis: INSA Lyon, France, Feb. 2018.
- Thai P. K., Jiang G., Gernjak W., Yuan Z., Lai F. Y., Mueller J. F. (2014). Effects of sewer conditions on the degradation of selected illicit drug residues in wastewater. *Water Research*, 48, 538-547.
- Wiest L., Chonova T., Bergé A., Baudot R., Bessueille-Barbier F., Ayouni-Derouiche L., Vulliet E. (2017). Two-year survey of specific hospital wastewater treatment and its impact on pharmaceutical discharges. *Environ Sci Pollut Res*, published online 17 July 2017, doi:10.1007/s11356-017-9662-5.

8. ANNEXE 1 : TRAITEMENT DES DONNEES SOUS MATLAB

8.1 GRAPHIQUES DES RESULTATS D'ANALYSES

Travail sur le fichier `Arcachon_data.mat`.

Les codes des différents paramètres physico-chimiques de la base Domineau sont en colonne 2 de `Arcachon_data` et sont indiqués en clair dans le fichier Excel *Données campagnes extraits JLBK pour rapport RILACT et Matlab.xlsx*.

On utilise la fonction suivante :

```
function Arg(A,PC)

function createfigure1(yvector1)
figure1 = figure;
% Create axes
axes1 = axes('Parent',figure1);
hold(axes1,'on');
% Create bar
bar(yvector1);
box(axes1,'on');
set(axes1,'FontSize',16,'XTick',[1 2 3 4 5],'YMinorTick','on');
end

data = A(find(A(:,2)==PC),:);
createfigure1([data(1:5,4)';data(6:10,4)'])
end
```

Exemple pour les MES dont le code PC Domineau = 7 :

`Arg(Arcachon_data,7) :`

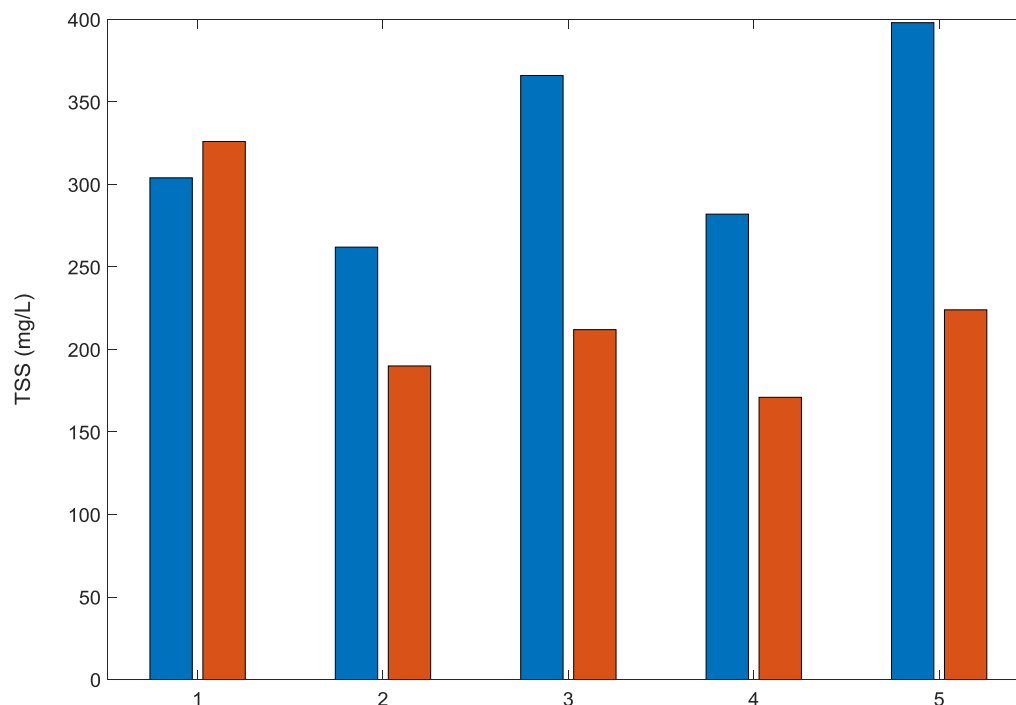


Figure 38

8.2 TRAITEMENT DES DONNEES DE DEBIT ET CALCUL DES TEMPS DE SEJOUR

Qsiba1 : time series des débits au pas de 1 heure fourni par le débitmètre électromagnétique de la conduite de refoulement du 26/06/2017 00:00 au 30/06/2017 23:00.

Dates Matlab :

```
datenum('26/06/2017','dd/mm/yyyy') = 736872
```

```
datenum('01/07/2017','dd/mm/yyyy') = 736877
```

Interpolation linéaire au pas de temps de 5 min (= 1/288 jour) :

```
F=griddedInterpolant(Qsiba1.time, Qsiba1.data);
```

```
time5=[736872:1/288:736877-1/288]';
```

Qsiba5 : time series des débits Qsiba1 interpolés linéairement au pas de 5 min du 26/06/2017 00:00 au 30/06/2017 23:55:

```
Qsiba5=timeseries(F(time5),datestr(time5,'dd-mmm-yyyy HH:MM'));
```

Figure des débits interpolés au pas de 5 minutes : en trait épais vert, les valeurs au pas de 1 heure ; en tirets jaunes, les valeurs au pas de 5 minutes :

```
plot(Qsiba1.time,Qsiba1.data,'o',Qsiba5.time,Qsiba5.data);
```

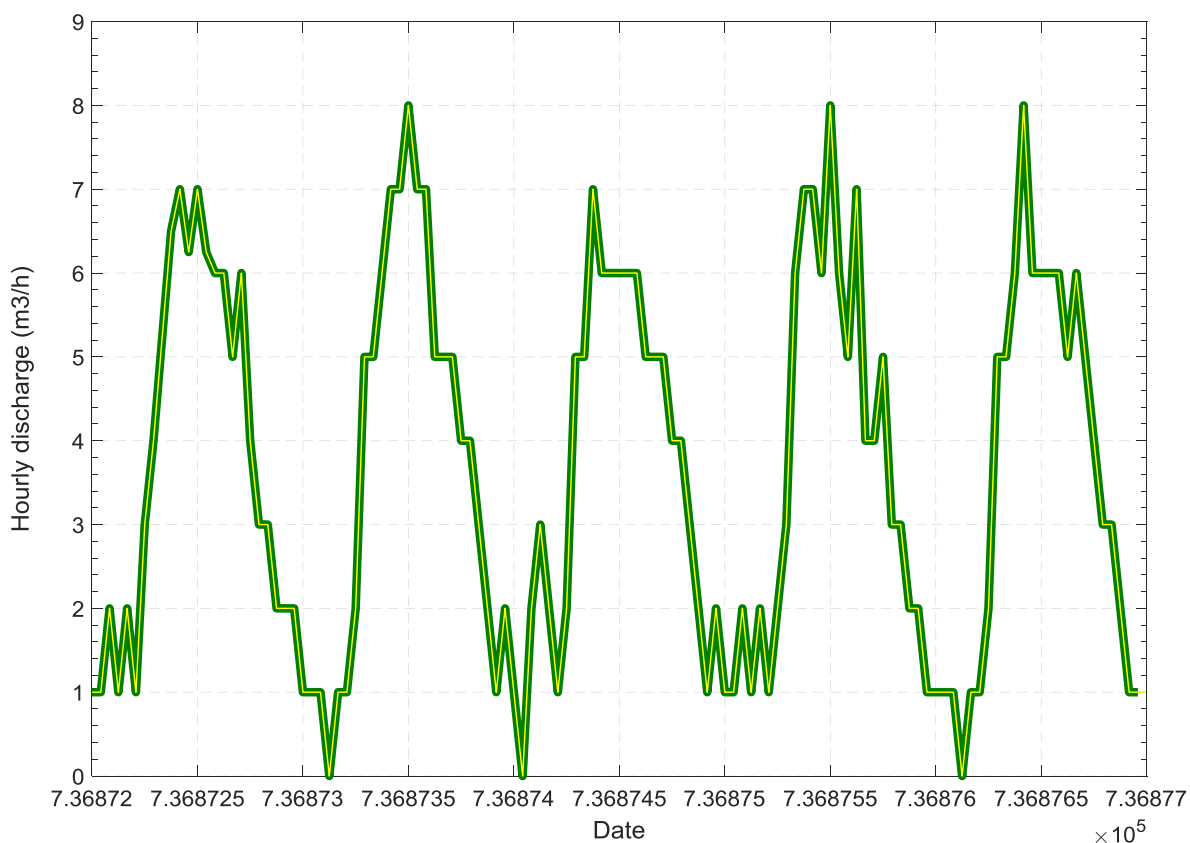


Figure 39

Code Matlab simQsiba permettant de calculer l'avancement des bâchées dans la conduite de refoulement au pas de 5 minutes :

```
% chargement débit entrant (m3/h)
Q = Qsiba5.data;
% pas de temps (h)
Dt = 1/12;
% section conduite refoulement (m2)
Scr = pi()/4*0.0968^2;
% préallocation matrice L
L=diag(Q)*Dt/Scr;
% temps de calcul TC
TC = size(Q,1);
% calcul de l'avancement des bâchées
for i=2:TC % %pas de temps par pas de temps)
    for j = 1:i-1 % (bâchée par bâchée)
        L(i,j)=L(i-1,j)+L(i,i);
    end
end
% time series L5 contenant tous les résultats
L5=timeseries(L,datestr(Qsiba5.time,'dd-mmm-yyyy HH:MM'));
```

Calcul des temps de séjour dans la conduite de refoulement, avec la fonction Matlab simQsiba2 :

```
function M=simQsiba2(chaine1,chaine2,L,Lcr)
% début du prélèvement en sortie
ts1=datenum(chaine1,'dd/mm/yyyy HH:MM');
% fin du prélèvement en sortie
ts2=datenum(chaine2,'dd/mm/yyyy HH:MM');
% dates absolues de la time series L contenant les avancées des bâchées
a=getabstime(L);
% recherche des indices correspondants à ts1 et ts2
indts1=find(datenum(a)==ts1,1);
indts2=find(datenum(a)==ts2,1);
% nombre de pas de temps entre ts1 et ts2
nbDt=indts2-indts1;
% pré-allocation de la matrice M des résultats
M=zeros;
M(1,5)=indts1;
M(1,6)=indts2;
% calcul pour chaque pas de temps entre ts1 et ts2
for i=1:nbDt
    % recherche de la distance parcourue par la bâchée au pas de temps du
    % prélèvement aval
    Lts=L.data(indts1+i-1,i);
    % recherche de l'indice du pas de temps auquel la bâchée est entrée
    % dans la conduite
    indte=find(L.data(:,i)>=Lts-Lcr,1);
    % date de début d'entrée de la bâchée dans la conduite
    te=datenum(a(indte));
    % date de sortie de la bâchée de la conduite
    ts=datenum(a(indts1+i-1));
    % calcul du temps de séjour de la bâchée dans la conduite en heures
    Tsej=24*(ts-te);
    % écriture des résultats dans la matrice M
    M(i,1)=indte;
    M(i,2)=te;
    M(i,3)=ts;
    M(i,4)=Tsej;
end
```

Application pour l'échantillon 1006 :

Ech1006=simQsiba2('27/06/2017 14:50','27/06/2017 19:00',L5,2500);

Pour avoir les dates d'entrée en clair:

DateEch1006 = datestr(Ech1006(:,2));

L'échantillon 1006 prélevé à la sortie de la conduite
de 27/06/2017 14:50 à 27/06/2017 19:00 est entré dans la conduite
de 27/06/2017 12:10 à 27/06/2017 15:00.

Les temps de séjour sont compris entre $\min(\text{Ech1006}(:,4)) = 2.66 \text{ h} = 2\text{h}40$ et $\max(\text{Ech1006}(:,4)) = 3.92 \text{ h} = 3\text{h}55$.
Le temps de séjour moyen est égal à $\text{mean}(\text{Ech1006}(:,4)) = 3.29 \text{ h} = 3\text{h}17$.

Volume écoulé pendant Ech1006 : $\text{sum}(\text{Qsiba5.data}(467:517))/12 = 19.75 \text{ m}^3$.

On répète pour les échantillons suivants :

Ech1007=simQsiba2('28/06/2017 06:25','28/06/2017 09:30',L5,2500);

L'échantillon 1007 prélevé à la sortie de la conduite
de 28/06/2017 06:25 à 28/06/2017 09:30 est entré dans la conduite
de 27/06/2017 19:45 à 28/06/2017 05:35.

Les temps de séjour sont compris entre $\min(\text{Ech1007}(:,4)) = 3.83 \text{ h} = 3\text{h}50$ et $\max(\text{Ech1007}(:,4)) = 10.66 \text{ h} = 10\text{h}40$. Le temps de séjour moyen est égal à $\text{mean}(\text{Ech1007}(:,4)) = 7.84 \text{ h} = 7\text{h}50$.

Volume écoulé pendant Ech1007 : $\text{sum}(\text{Qsiba5.data}(654:691))/12 = 17.19 \text{ m}^3$.

Ech1008=simQsiba2('28/06/2017 09:45','28/06/2017 12:15',L5,2500);

L'échantillon 1008 prélevé à la sortie de la conduite
de 28/06/2017 09:45 à 28/06/2017 12:15 est entré dans la conduite
de 28/06/2017 06:30 à 28/06/2017 09:10.

Les temps de séjour sont compris entre $\min(\text{Ech1008}(:,4)) = 2.92 \text{ h} = 2\text{h}55$ et $\max(\text{Ech1008}(:,4)) = 3.25 \text{ h} = 3\text{h}15$.
Le temps de séjour moyen est égal à $\text{mean}(\text{Ech1008}(:,4)) = 3.0 \text{ h} = 3\text{h}00$.

Volume écoulé pendant Ech1008 : $\text{sum}(\text{Qsiba5.data}(694:724))/12 = 15.54 \text{ m}^3$.

Ech1009=simQsiba2('29/06/2017 06:00','29/06/2017 09:30',L5,2500);

L'échantillon 1009 prélevé à la sortie de la conduite
de 29/06/2017 06:00 à 29/06/2017 09:30 est entré dans la conduite
de 28/06/2017 19:10 à 29/06/2017 04:50.

Les temps de séjour sont compris entre $\min(\text{Ech1009}(:,4)) = 4.58 \text{ h} = 4\text{h}35$ et $\max(\text{Ech1009}(:,4)) = 11.08 \text{ h} = 11\text{h}05$. Le temps de séjour moyen est égal à $\text{mean}(\text{Ech1009}(:,4)) = 9.30 \text{ h} = 9\text{h}18$.

Volume écoulé pendant Ech1009 : $\text{sum}(\text{Qsiba5.data}(937:979))/12 = 17.37 \text{ m}^3$.

Ech1010=simQsiba2('29/06/2017 09:30','29/06/2017 12:45',L5,2500);

L'échantillon 1010 prélevé à la sortie de la conduite
de 29/06/2017 09:30 à 29/06/2017 12:45 est entré dans la conduite
de 29/06/2017 05:20 à 29/06/2017 10:00.

Les temps de séjour sont compris entre $\min(\text{Ech1010}(:,4)) = 2.58 \text{ h} = 2\text{h}35$ et $\max(\text{Ech1010}(:,4)) = 4.17 \text{ h} = 4\text{h}10$.
Le temps de séjour moyen est égal à $\text{mean}(\text{Ech1010}(:,4)) = 2.83 \text{ h} = 2\text{h}49$.

Volume écoulé pendant Ech1010 : $\text{sum}(\text{Qsiba5.data}(979:1018))/12 = 23.00 \text{ m}^3$.

Calcul des volumes écoulés pendant les prélèvements amont :

Ech1001

```
a=getabstime(L5);
te1=datenum('27/06/2017 11:20','dd/mm/yyyy HH:MM') = 736873.47...
te2=datenum('27/06/2017 14:20','dd/mm/yyyy HH:MM') = 736873.59...
indte1=find(datenum(a)==te1,1) = 425
indte2=find(datenum(a)==te2,1) = 461
Volume écoulé pendant Ech1001 : sum(Qsiba5.data(indte1:indte2))/12 = 22.40 m³.
```

On répète pour les échantillons suivants :

Ech1002 : 30.27 m³.

Ech1003 : 18.23 m³.

Ech1004 : 30.29 m³.

Ech1005 : 19.12 m³.

8.3 CALCUL DES EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS

On stocke dans les variables `Vaval.mat` les volumes écoulés à l'aval de la conduite pendant chaque campagne et dans `PC.mat` les codes d'identification des polluants dans la base Domineau, en notant avec une valeur négative le polluant lorsqu'il est mesuré en phase particulaire.

```
function y= EvolC(A,V,PC)
% calcul de l'évolution (en pourcentage) des concentrations en aval de la
% conduite par rapport à la concentration amont

% préallocation des résultats
y=zeros(length(PC),7);
y(:,1)=PC;
% balayage de tous les polluants
for i = 1:length(PC)
    % lecture des concentrations
    m = A((A(:,2)==PC(i)),4);
    % cas des concentrations particulières si PC(i) est négatif : tenir
    % compte des MES pour ramener les concentrations particulières en
    % masse/L
    if PC(i)<0
        m = m.*A((A(:,2)==7),4)/1000;
    end
    % calcul des évolutions
    y(i,2:6)=100*((m(6:10)-m(1:5))./m(1:5))';
    y(i,7)=sum(y(i,2:6)).*V./sum(V);
end
end
```

On applique ensuite `EvolC(Arcachon_data, Vaval, PC)`.

8.4 CINETIQUE DE TRANSFORMATION

On applique un modèle de cinétique d'ordre 1, en réutilisant les débits enregistrés dans le fichier `Qsiba5.mat` et les heures de début et de fin des temps de transfert des bâchées des campagnes enregistrées dans les fichiers `Ech10xx.mat`.

On utilise la fonction suivante pour le calcul de l'évolution des concentrations :

```

function [y,Cf] = kinlsiba(par,Ech,C0,Cfmes,Qsiba5)
% JLBK 26/03/2018
% Calcul des paramètres des cinétiques Arcachon
% avec
% par : paramètres de la cinétique
% Ech : fichier des heures de début et de fin de transfert des bâchées
% C0 : concentration initiale en amont
% Cfmes : concentration finale mesurée
% Qsiba5 : valeurs du débit

% pas de temps en heure
Dt=1/12;
% pré-allocation de la matrice des calculs
m=zeros(length(Ech),3);
% calcul de l'évolution de la concentration pour chaque bâchée
for i=1:length(Ech)
    % nbre de pas de temps du transfert de la bâchée
    NbDt = round(Ech(i,4)*12);
    Cf = C0;
    for j=1:NbDt
        % cinétique d'ordre 1
        Cf = Cf*(1-par(1)*Dt);
    end
    % valeur de Cf aval pour la bâchée i
    m(i,1) = Cf;
    % débit correspondant à la bâchée i
    m(i,2) = Qsiba5.Data(Ech(i,1),1);
    % produit de la concentration par le débit
    m(i,3) = Cf*m(i,2);
end
% concentration moyenne finale à l'aval de la conduite de refoulement,
% calculée en pondérant par les débits
Cf = sum(m(:,3))/sum(m(:,2));
% calcul de la variable y à minimiser pour le calage des paramètres par
y=(Cf-Cfmes)^2;
end

```

On minimise la différence $y=(Cf-Cfmes)^2$ en utilisant la fonction Matlab `fminunc` (minimisation sans contrainte) pour déterminer la valeur du paramètre k .

Par exemple, pour la DCO, campagne 1 (Ech1001 en amont, Ech1006 en aval) on définit

```
f=@(k) kinlsiba(k,Ech1006,823,715,Qsiba5);
```

On fixe ensuite une valeur initiale de k :

```
k0 = 1;
```

et on détermine la valeur optimale du paramètre k :

```
[k fval]=fminunc(f,k0)
```

On obtient $k = 0.0431$.

On répète les opérations pour toutes les campagnes pour chaque polluant étudié.

9. ANNEXE 2 : MESURAGES COMPLEMENTAIRES DU REDOX

Le SIBA a effectué une campagne de mesure complémentaire du redox à l'aval de la conduite de refoulement du 26 septembre au 2 octobre 2017. Les résultats sont illustrés Figure 40. Ils confirment les ordres de grandeur du redox mesurés partiellement en raison de défaillances techniques lors des campagnes de juin 2017 (Figure 35).

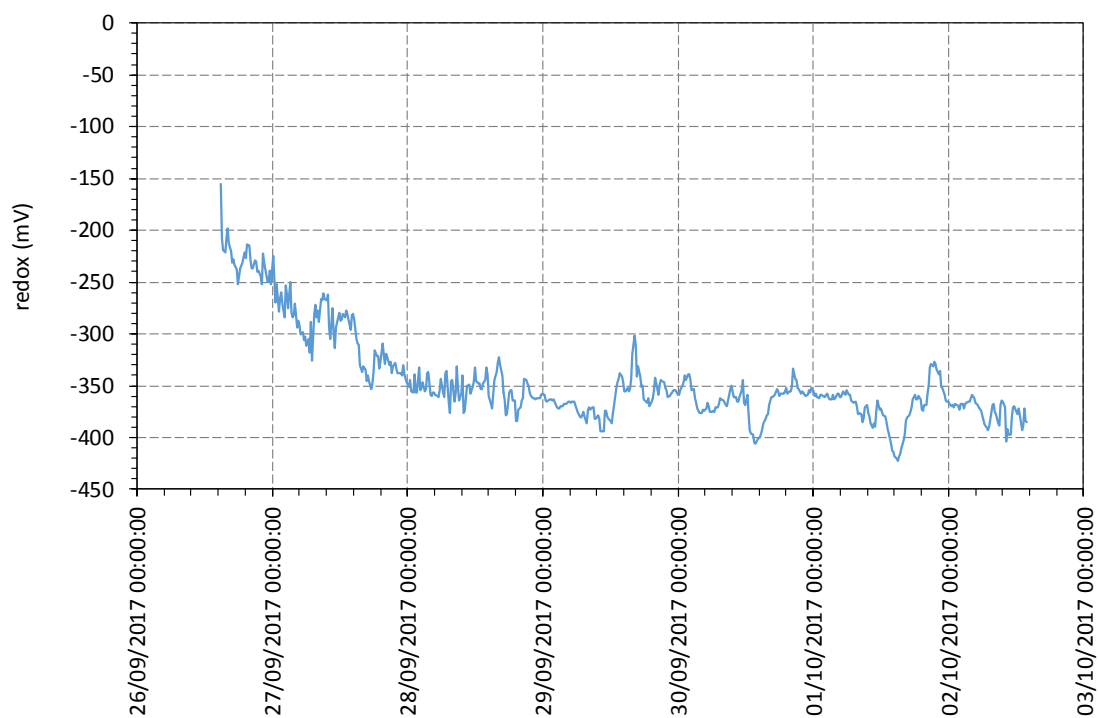


Figure 40

10. ANNEXE 3 : GALERIE PHOTO



Photo 1 : Prélèvements dans la bache de la station de pompage du PSA en amont de la conduite de refoulement.



Photo 2 : Arrivée des eaux usées du PSA à l'exutoire de la conduite de refoulement.



Photo 3 : Seau avec surverse installé pour permettre le prélèvement des eaux usées à l'exutoire de la conduite de refoulement.



Photo 4 : Prélèvements en aval de la conduite de refoulement.



Photo 5 : Rinçage et lavage des flacons verre de 16 L de collecte des échantillons amont et aval.

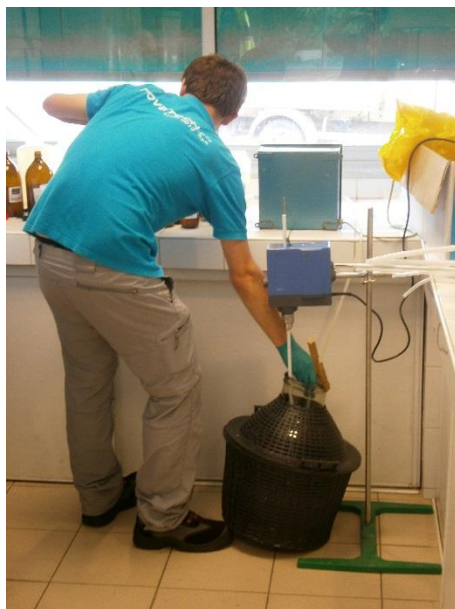


Photo 6 : Homogénéisation des échantillons et flaconnages avant analyses.



Photo 7 : Rinçage des bombones d'homogénéisation des échantillons.



Photo 8 : Prélèvement de biofilm amont dans la bache de la station de pompage.



Photo 9 : Creusement d'une tranchée pour la collecte d'un échantillon de biofilm à l'aval de la conduite de refoulement.



Photo 10 : Prélèvement d'un échantillon de biofilm aval sur le morceau de conduite excavé de la tranchée.

11. ANNEXE 4 : DIFFICULTES ET INCIDENTS DES CAMPAGNES

L'asservissement du préleveur automatique réfrigéré de location utilisé en amont au fonctionnement des pompes a été en défaut dès le début des campagnes. Malgré plusieurs contacts et échanges avec le loueur du matériel, aucune solution n'a pu être trouvée. Nous avons donc installé à l'amont le préleveur initialement prévu pour l'aval, car le site amont ne pouvait pas bénéficier d'une présence humaine permanente.

L'asservissement du préleveur amont était initialement prévu pour fonctionner sur le démarrage des pompes (fermeture du circuit électrique) de la station de pompage. Ceci n'a pas pu fonctionner avec le préleveur de location : pour une raison indéterminée, seul l'arrêt des pompes (coupure du circuit) dans la bâche a permis l'asservissement automatique du préleveur. En raison d'un démarrage et donc d'un arrêt des pompes toutes les 2-3 minutes environ, ce problème n'a finalement pas eu d'incidence sur les prélèvements moyens réalisés sur des durées de plusieurs heures. Néanmoins, cette défaillance matérielle n'a pas pu être résolue par l'assistance technique du loueur.

Le préleveur automatique réfrigéré de location utilisé en aval devait être asservi à un débitmètre acoustique non intrusif installé sur la conduite de refoulement. La commande du débitmètre a bien été livrée la veille de la campagne mais, suite à une erreur du livreur, un colis de médicaments (!) est arrivé en lieu et place du débitmètre...

L'asservissement automatique au débit du préleveur aval a donc été remplacé en dernière minute par un asservissement à une sonde de détection de niveau placée dans le seau de prélèvement à l'exutoire de la conduite. Mais l'information de niveau n'était pas convenablement traitée par le préleveur : après la première impulsion de niveau déclenchant correctement le premier prélèvement, les impulsions suivantes n'étaient pas reconnues et le prélèvement était inopérant. Là encore, le problème n'a pas pu être résolu malgré plusieurs échanges avec le loueur. Deux autres préleveurs, dont un de marque différente, ont été testés, mais sans plus de succès. Nous avons donc été contraints d'effectuer les prélèvements aval entièrement à la main, en déclenchant la pompe du préleveur manuellement à chaque arrivée d'effluent à l'exutoire de la conduite et en remplissant à la main une éprouvette graduée avec des sous-échantillons élémentaires de 200 à 350 mL en fonction des campagnes. Après ajustement manuel du niveau dans l'éprouvette (car le calibrage des volumes de prélèvements était également defectueux), le sous-échantillon était transvasé dans un flacon en verre de 16 L réfrigéré par le préleveur. A raison d'un sous-échantillon ainsi prélevé toutes les 2-3 minutes en moyenne en fonction du débit sortant de la conduite de refoulement, et pour une durée cumulée de prélèvement aval de 16.5 heures, environ 400 sous-échantillons ont été collectés manuellement.

Il était prévu un mesurage en continu du redox à l'aval de la conduite. Malheureusement, un débranchement de câble imprévu en début de soirée le 27 juin au moment du rangement de fin de journée a interrompu les mesurages, jusqu'à ce que le câble soit rebranché vers 06h00 le lendemain matin à la reprise des prélèvements.

Une deuxième interruption des mesurages du redox a également eu lieu entre 01h00 et 06h00 le 29 juin. En raison des fortes précipitations (violents orages dans la nuit du 28 au 29 juin), la multiprise qui raccordait les sondes à l'alimentation électrique du centre technique de la STEP a pris l'eau, ce qui a entraîné le disjonctage du centre technique en pleine nuit et a nécessité l'intervention de l'agent d'astreinte sur le site.

Un des flacons verre de 16 L a été fendu lors des opérations de rinçage et lavage entre campagnes. Nous n'avions pas de flacon de rechange sur place (ce sont des flacons de forme très particulière) et nous avons poursuivi les campagnes après avoir scotché la fissure heureusement située au-dessus du niveau de remplissage de l'échantillon.

On peut observer sur la photo ci-après, de gauche à droite, sur le point de prélèvement aval à la station d'épuration : un opérateur désespéré par les défaillances matérielles, un préleveur défaillant en cours de tests de réparation (tests hélas infructueux), un deuxième préleveur avec asservissement défaillant dont la pompe était activée manuellement et qui a été utilisé essentiellement pour sa capacité à maintenir réfrigérés les échantillons collectés dans les flacons en verre de 16 L, et le flacon verre de 16 L dont la fissure a été colmatée par du scotch orange.



La répartition des échantillons moyens amont et aval dans des flacons variés destinés aux différents laboratoires d'analyses a été effectuée avec une pompe péristaltique qui s'est mise à fuir légèrement pendant les campagnes. Nous n'avons perdu que des volumes minimes d'échantillons, mais les paillasses de travail ont été souillées par des fuites d'eaux usées aux odeurs d'urine très fortes.

Dans la nuit du 28 au 29 juin, une glacière souple contenant un flacon de verre de 16 L s'est renversée et a fui. Le bouchon caoutchouc a limité l'ampleur du problème, mais les pertes d'échantillon ont été telles que les volumes disponibles n'étaient plus suffisants pour effectuer toutes les analyses prévues dans les différents laboratoires. Nous avons donc dû faire des choix, en privilégiant notamment les analyses de médicaments.

Une heure environ avant notre arrivée sur Lyon le 30 juin, nous avons appris que le transporteur n'avait pas livré nos échantillons à l'ISA. Après avoir constaté une fausse déclaration de passage du livreur, nous sommes allés récupérer nous-mêmes nos échantillons à la plateforme logistique du transporteur pour les apporter nous-mêmes à l'ISA. Cette livraison était cruciale puisque les échantillons étaient expédiés dans des glacières dont la température ne pouvait plus être garantie si la livraison devait être reportée au lendemain samedi comme nous le proposait le transporteur. Sans parler du retard de prise en charge par le laboratoire...

Nous avons également dû, pendant les campagnes, aller acheter entre autres choses i) des seaux pour installer un dispositif de prélèvement improvisé (mais qui s'est avéré finalement performant) à l'exutoire de la conduite, ii) des chaussures de sécurité pour trois personnes, iii) un k-way étanche pour une personne.

Nous avons eu également les pires conditions météorologiques envisageables pendant les 3 jours de campagnes : après plus de 3 mois de temps sec et dès le début de la campagne, des pluies répétées se sont abattues sur le Bassin d'Arcachon, avec bourrasques, orages très violents, vents dépassant les 70 km/h, et une hauteur de pluie cumulée de plus de 60 mm en 2 jours.

Pour terminer, l'une d'entre nous a été malade pendant quatre jours après la campagne, probablement par contact avec les eaux usées manipulées.