l'université nantes angers le mans

PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ECOLE DES MINES DE NANTES

THESE

Séverine Ladislas

ECOLE DOCTORALE : Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture
THESE N° 2011EMN0012

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Ecole des Mines
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans
Discipline ***Génie des Procédés***

Soutenue le 19 octobre 2011

Transfert de polluants au sein d'un ouvrage de traitement des eaux issues du ruissellement urbain – Mise au point d'un procédé de traitement complémentaire

DIRECTEUR DE THESE **:**
Andrès Yves, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

RAPPORTEURS DE THESE :
Merlin Gérard, Professeur, Polytech' Annecy-Chambery
Baudu Michel, Professeur, Université de Limoges

PRESIDENT DU JURY :
Brisson Jacques, Professeur, Université de Montréal

MEMBRES DU JURY :
Gérente Claire, Maître assistant, Ecole des Mines de Nantes
Chazarenc Florent, Maître assistant, Ecole des Mines de Nantes

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications dans une revue internationale avec comité de lecture

Ladislas S., El-Mufleh A., Gérente C., Chazarenc F., Andrès Y. and Béchet B. (2011). Potential of aquatic Macrophytes as bioindicators of heavy metal pollution in urban stormwater runoff. *Water, Air and Soil Pollution, DOI 10.1007/s11270-011-0909-3.*

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Brisson J., Andrès Y. (2011). Performances of two macrophytes species in floating treatment wetlands for removal of heavy metals from urban stormwater runoff. *International Journal of Phytoremediation* ***(soumis).***

Communications avec actes dans un congrès international ou national

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Brisson J., Andrès Y., Performances of floating treatment wetlands for the removal of cadmium, nickel and zinc from urban stormwater runoff, *12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, 4-8 October 2010, Venice, Italy, International Water Association (IWA).

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Brisson J., Andrès Y., Performances des marais flottants pour l'élimination du cadmium, du nickel et du zinc dans les eaux de ruissellement urbain, *19ème Colloque des Journées Information Eaux*, 28-30 Septembre 2010, Poitiers, France, Association de Professionnels du Traitement des Eaux et des Nuisances (APTEN).

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Andrès Y., Transfert de polluants au sein d'ouvrages de traitement des eaux issues du ruissellement urbain – Mise en place d'un bioprocédé de traitement complémentaire, 8ème Edition des Journées de l'Eau, 13-17 Septembre 2009, CWTC Jarry, Guadeloupe, Syndicat Intercommunal d'Alimentation en Eau et d'Assainissement de la Guadeloupe (SIAEAG).

Communication par affiche dans un congrès international

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Andrès Y., Urban stormwater treatment: use of BOF slag as a sorbent for nickel removal, World Water Congress and Exhibition, 19-24 September 2010, Montreal, Canada, International Water Association (IWA).

Autres communications

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Andrès Y., Pollutants transfer in urban stormwater ponds: heavy metals removal using floating wetlands, May 2010, Tartu (Estonie), IAEA Technical Meeting.

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Andrès Y., Transfert de polluants au sein d'ouvrages de traitement des eaux issues du ruissellement urbain – Mise en place d'un bioprocédé de traitement complémentaire, Réunion d'avancement projet POLESUR, juin 2009, Bouguenais, LCPC.

Ladislas S., Gérente C., Chazarenc F., Andrès Y., Transfert de polluants au sein d'ouvrages de traitement des eaux issues du ruissellement urbain – Mise en place d'un bioprocédé de traitement complémentaire, Réunion d'avancement projet POLESUR, avril 2010, Bouguenais, LCPC.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE……..12

Chapitre 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 26

1.1 LES EAUX DE PLUIE METEORIQUES 28

1.1.1 Le cycle global de l'eau 28

1.1.2 Qualité des eaux de pluie météoriques 29

1.2 LES EAUX DE RUISSELLEMENT URBAIN 31

1.2.1 Le ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces imperméables 31

1.2.2 Les polluants émis en milieu routier : nature, origine et répartition 33

1.2.3 Qualité des eaux de ruissellement en domaine routier 40

1.3 LES OUVRAGES DE GESTION ET DE TRAITEMENT DES EAUX DE RUISSELLEMENT EN DOMAINE ROUTIER 43

1.3.1 Les ouvrages de rétention 44

1.3.2 Les ouvrages d'infiltration et de rétention infiltrants 46

1.3.3 Efficacité de traitement 48

1.3.4 Les processus de dépollution 50

1.4 UTILISATION DE MARAIS ARTIFICIELS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX DE RUISSELLEMENT ROUTIER 71

1.4.1 Les lits horizontaux à écoulement superficiel 73

1.4.2 Les filtres à écoulement horizontal sous la surface 74

1.4.3 Les filtres à percolation verticale 74

1.4.4 Les marais flottants 76

1.5 ANALYSE DE VARIANCE (ANOVA) POUR DEUX FACTEURS 83

1.5.1 Aspects mathématiques 83

1.6 CONCLUSIONS MAJEURES DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 86

Chapitre 2 LES MACROPHYTES AQUATIQUES : BIOINDICATEURS DE LA POLLUTION METALLIQUE VEHICULEE PAR LES EAUX DE RUISSELLEMENT URBAIN 89

2.1 INTRODUCTION 91

2.2 MATERIELS ET METHODES 92

2.2.1 Description du site étudié 92

2.2.2 Echantillonnage 94

2.2.3 Analyse des échantillons 97
2.2.4 Spéciation chimique des métaux en phase aqueuse 100
2.2.5 Calculs 101
2.3 RESULTATS 101
2.3.1 Concentrations des métaux lourds dans les eaux 101
2.3.2 Concentrations des métaux lourds dans les sédiments et les sols 105
2.3.3 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc dans les plantes 106
2.3.4 Facteurs de bioconcentration du cadmium, du nickel et du zinc 109
2.4 DISCUSSION 109
2.4.1 Répartition des métaux lourds entre l'eau et les sédiments du bassin 109
2.4.2 Accumulation des métaux lourds par les plantes 111
2.4.3 Les plantes aquatiques : bioindicateurs de la pollution métallique 113
2.5 CONCLUSION 114

Chapitre 3 EVALUATION DES PERFORMANCES EPURATOIRES DE DEUX MACROPHYTES AQUATIQUES MIS EN ŒUVRE DANS DES MARAIS FLOTTANTS POUR L'ELIMINATION DE LA POLLUTION METALLIQUE DISSOUTE PRESENTE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT URBAIN 117

3.1 INTRODUCTION 119
3.2 MATERIELS ET METHODES 120
3.2.1 Dispositif expérimental 120
3.2.2 Echantillonnage et analyse de la biomasse végétale 125
3.2.3 Calculs et analyse statistique 125
3.3 RESULTATS 126
3.3.1 La biomasse végétale produite 126
3.3.2 Teneurs métalliques résiduelles dans l'eau de culture 128
3.3.3 Accumulation des métaux par les plantes 129
3.4 DISCUSSION 135
3.4.1 Performances épuratoires des marais flottants 135
3.4.2 Modes possibles d'accumulation des métaux par les plantes 136
3.4.3 Tolérance des plantes vis-à-vis des concentrations métalliques appliquées 136
3.4.4 Sélection de la meilleure espèce végétale 137
3.4.5 Importance du réseau racinaire 137
3.5 CONCLUSION 139

Chapitre 4 MISE EN ŒUVRE DE MARAIS FLOTTANTS DANS UN BASSIN DE RETENTION AUTOROUTIER 141

4.1 INTRODUCTION 143

4.2 MATERIEL ET METHODES 144

4.2.1 Dispositif expérimental 144

4.2.2 Echantillonnage et préparation des échantillons 145

4.2.3 Mesure de l'activité microbiologique dans les eaux, le biofilm racinaire et les sédiments 148

4.2.4 Détermination par fluorescence X de la composition élémentaire des sédiments et des particules retenues par le réseau racinaire des plantes 152

4.2.5 Dosage des métaux dans les eaux, les plantes et le biofilm racinaire 152

4.3 RESULTATS 153

4.3.1 pH et concentrations métalliques des eaux 153

4.3.2 Biomasses végétales produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* 155

4.3.3 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans les plantes 156

4.3.4 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans le biofilm racinaire 159

4.3.5 Composition chimique des sédiments et des particules retenues par les racines 160

4.3.6 Activité microbiologique du biofilm racinaire, des sédiments et des eaux 163

4.4 DISCUSSION 164

4.4.1 Faisabilité technique des marais flottants pour une mise en œuvre à pleine échelle 164

4.4.2 Accumulation des métaux 166

4.4.3 Importance du réseau racinaire : rôle filtrant et siège d'une activité biologique 168

4.4.4 Un système viable et pérenne 171

4.5 CONCLUSION 172

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 173

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 183

ANNEXES 201

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Concentrations métalliques mesurées dans les eaux de pluie météoriques par David (2010) en région nantaise 30
Tableau 1-2 : Coefficients d'imperméabilisation pour différents types d'occupation au sol (Mark et Marek, 2009). 32
Tableau 1-3 Coefficients de ruissellement en zones urbaines (Mark et Marek 2009) 32
Tableau 1-4 Coefficients d'imperméabilisation calculés pour des chaussées routières situées en zones urbaine, périurbaine et rurale (Mark et Marek, 2009). 33
Tableau 1-5 : Emissions de métaux (Cd, Cu, Pb, et Zn) (kg/an) dues à l'usure des garnitures de frein en milieu routier, calculées pour la Suède (2005) et la Hongrie (2008) 35
Tableau 1-6 Emissions de métaux (kg/an) dues à l'usure des pneumatiques en milieu routier, calculées pour la Suède (2005) et la Hongrie (2008) 36
Tableau 1-7 Concentrations en Pd, Pt et Rh mesurées dans des particules provenant des fumées d'échappement de plusieurs véhicules (Goncalves *et al.,* 2008) 36
Tableau 1-8 Teneurs métalliques de sels de déneigement (µg/g) (Tiré de Durand, 2003)..... 38
Tableau 1-9 Estimation des émissions polluantes en domaine routier (g/km/an) (Pagotto 1999)..... 39
Tableau 1-10 Caractéristiques physico-chimiques d'eaux de ruissellement en domaine routier répertoriées dans la littérature 41
Tableau 1-11 : Concentrations moyennes en matières en suspension et en métaux lourds rapportées pour quatre types d'ouvrage de traitement des eaux de ruissellement (BMP Database) et rendements épuratoires associés 49
Tableau 1-12 Concentrations métalliques (µg/g) mesurées dans les parties aériennes et les racines de plusieurs plantes 67
Tableau 1-13 Plantes aquatiques émergentes utilisées dans des marais flottants mise en œuvre pour le traitement de différents types d'effluent (adapté de Tanner et Headley, 2011) 81
Tableau 1-14 Formules mathématiques pou le calcul des variances lors de l'ANOVA..... 85
Tableau 2-1 Limites de quantification (Lq) des métaux lourds déterminées pour un dosage par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) et spectrométrie de masse (ICP-MS) couplées à un plasma inductif (ICP-AES) - IFSTTAR 99
Tableau 2-2 Limites de quantification (Lq) de Cd, Ni et Zn pour un dosage par spectrométrie d'absorption atomique couplée à une flamme ou un four graphite. 100
Tableau 2-3 Concentrations métalliques dans les eaux du bassin de rétention (µg/L) 101
Tableau 2-4 Spéciation chimique du cadmium, du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc en phase aqueuse au pH mesuré dans les eaux du bassin de rétention c'est-à-dire pH = 6,5 105
Tableau 2-5 Concentrations métalliques (mg/kg) dans les sédiments du bassin de rétention 106
Tableau 2-6 Concentrations échangeables en cadmium, en nickel et en zinc (mg/kg) mesurées dans les échantillons de sol issus du prélèvement des plantes..... 106
Tableau 2-7 Concentrations métalliques dans les plantes (mg/kg) et facteurs de translocation (FT) calculés 107
Tableau 2-8 Facteurs de bioconcentration (FBC) du cadmium, du nickel et du zinc calculés pour l'accumulation de ces métaux par les espèces enracinées..... 109

Tableau 2-9 Concentrations métalliques (µg/L) mesurées par Karlsson *et al.* (2010) dans des eaux de ruissellement collectées dans des bassins de sédimentation enterrés et des bassins de rétention à ciel ouvert 109
Tableau 3-1 Composition chimique des solutions nutritives A et B (fournies par l'Institut de Recherche en Biologie Végétale de Montréal)..... 122
Tableau 3-2 Conditions métalliques auxquelles ont été soumises *Juncus effusus* et *Carex riparia* ... 123
Tableau 3-3 Biomasses sèches récoltables (aériennes, racinaires et totales) produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* à la fin de l'essai et exprimées en g 127
Tableau 3-4 Résultats de l'analyse de la variance réalisée pour déterminer les effets d'espèce, de concentration et d'interaction « espèce x concentration » sur la biomasse sèche produite par *Juncus effusus* et *Carex riparia* 127
Tableau 3-5 Teneurs métalliques résiduelles (µg) présentes dans l'eau de culture à la fin de l'essai 128
Tableau 3-6 Concentrations en cadmium, nickel et zinc exprimées en µg/g, mesurées dans les tissus aériens et les racines de *Juncus effusus* et *Carex ripari*a, pour les trois conditions métalliques testées 130
Tableau 3-7 Accumulations totales du cadmium, du nickel et du zinc (exprimées en µg et en pourcentage de la masse métallique initiale ajoutée à l'eau de culture) par Juncus effusus et Carex riparia, pour chaque condition métallique testée. 131
Tableau 3-8 Résultats de l'analyse statistique (ANOVA et HSD de Tukey) réalisée pour déterminer les effets d'espèce, de concentration et d'interaction « espèce x concentration » sur l'accumulation des métaux par *Juncus effusus* et *Carex riparia* 134
Tableau 4-1 Protocole expérimental pour la détermination de l'activité déshydrogénasique 149
Tableau 4-2 Identification des 31 substrats carbonés d'une microplaque Biolog® Ecoplate 151
Tableau 4-3 Teneurs en carbone, en azote et en oxygène de la matière organique rapportées dans la littérature pour plusieurs types de matrice et pourcentages moyens considérés dans le cadre de l'étude 152
Tableau 4-4 Synthèse des analyses réalisées sur les eaux, les sédiments, les plantes et le biofilm racinaire..... 153
Tableau 4-5 Biomasses sèches aérienne, racinaire et totale produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* à la fin de l'étude et résultats de l'analyse de variance 156
Tableau 4-6 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc (µg/g) mesurées dans les parties aériennes et les racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia* 157
Tableau 4-7 Teneurs initiales en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans les racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia* avant le démarrage de l'essai 157
Tableau 4-8 Teneurs en cadmium, en nickel et en zinc déterminées dans les biomasses sèches totales (parties aériennes + racines) produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* et résultats de l'analyse de variance 158
Tableau 4-9 Quantités de cadmium, de nickel et de zinc retrouvées dans les biomasses sèches totales (parties aériennes + racines) produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* et résultats de l'analyse de variance 158
Tableau 4-10 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans le biofilm formé à la surface des racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia* 159

Tableau 4-11 Teneurs en matière organique volatile, en carbone, en oxygène et en azote des sédiments et des particules retenues par les systèmes racinaires de *Juncus effusus* et *Carex riparia* 160
Tableau 4-12 Activité déshydrogénasique et unités formant colonies (UFC) du biofilm formé à la surface des racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia* 163
Tableau 4-13 Facteurs de bioconcentration Racines/Eau et Racines/Sol calculés dans le cas de l'accumulation du nickel et du zinc par *Juncus effusus*, *Carex riparia et Typha* sp. 167
Tableau 4-14 Configurations testées par Tanner et Headley (2011) dans le cadre entre autres de l'évaluation de la contribution des différents éléments constitutifs des marais flottants sur la réduction des particules fines en suspension dans les eaux de ruissellement 169
Tableau 4-15 Quelques valeurs d'activités déshydrogénases rapportées dans la littérature pour différents types de matrice 170

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Représentation schématique du cycle de l'eau à la surface des continents et des océans (Tiré de Slutsky et Yen, 1997) 28
Figure 1-2 : Composition chimique des eaux de pluie météoriques (Source : Office international de l'Eau) 30
Figure 1-3: Voies de dispersion des polluants émis en domaine routier (Legret, 2001) 34
Figure 1-4 : Schéma de principe d'une chaussée à structure réservoir avec évacuation des eaux par des drains (Source : Communauté urbaine du Grand Toulouse) 45
Figure 1-5 : Schéma de principe d'un bassin de rétention en eau (Source : Communauté urbaine du Grand Toulouse) 46
Figure 1-6 : Schéma de principe d'un fossé enherbé (Åstebøl *et al.* 2004) 47
Figure 1-7 : Schéma de principe d'une tranchée drainante (Source : Communauté urbaine du Grand Toulouse) 48
Figure 1-8 Processus chimiques, physiques et biologiques responsables de l'élimination des métaux dans les ouvrages de traitement des eaux de ruissellement (Adapté de Lung et Light, 1996) 51
Figure 1-9 Représentation schématique d'un complexe substances-humiques-argiles (Paul et Clark, 1989) 55
Figure 1-10 Spectre de taille des particules dans les eaux naturelles (Sigg et *al*., 2000) 56
Figure 1-11 Polymères organiques naturels ou synthétiques utilisés pour la floculation (Sigg et *al*., 2000) 58
Figure 1-12 Floculation des particules en suspension par des polymères (Sigg et *al*., 2000) 58
Figure 1-13 Les Différentes étapes de transport des particules lors de la filtration 59
Figure 1-14 Domaines de p_ε et de potentiel d'oxydoréduction valables à pH = 7 pour des réactions catalysées par les microorganismes(Sigg et *al*., 2000) 60
Figure 1-15 Les processus microbiens contribuant au prélèvement et à la détoxification des métaux lourds (adapté de Gadd et White, 1993) 62
Figure 1-16 La vie biologique au voisinage des rhizomes et des racines de *Typha latifolia* (Gagnon, 2005) 69
Figure 1-17 Classification des plantes aquatiques basée sur leur morphologie (Tiré de Headley, 2011) 72
Figure 1-18 Coupe transversale schématique d'un lit planté horizontal à écoulement superficiel (Adapaté de Headley, 2011) 73
Figure 1-19 Coupe transversale schématique d'un filtre planté à écoulement horizontal sous la surface : alimentation en continue (Agence de l'Eau Rhône Méditérranée et Corse, 1999) 74
Figure 1-20 Coupe transversale schématique d'un filtre planté à percolation verticale : alimentation par bâchées (Agence de l'Eau Rhône Méditérranée et Corse 1999) 75
Figure 1-21 Schéma de principe d'un marais flottant (Headley et Tanner 2006) 79
Figure 2-1 Site de l'étude (*Source : www.geoportail.fr, juin 2011*) 93
Figure 2-2 Schématisation générale du bassin de rétention des eaux de ruissellement autoroutier .. 94
Figure 2-3 Photographies des quatre espèces végétales collectées sur le bassin de rétention des eaux de ruissellement : (A) *Juncus* sp., (B) *Oenanthe* sp., (C) *Callitriche* sp., (D) *Typha* sp.. 95
Figure 2-4 Protocole d'extraction de la fraction métallique échangeable dans les échantillons de sol 98

Figure 2-5 Diagramme de spéciation de Cd en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à la limite de quantification en SAA - Flamme (8,9 x 10^{-10} M) et [Cl^-]=2,8 mM 102
Figure 2-6 Diagramme de spéciation de Cu en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention (2,5 x 10^{-8} M) et [Cl^-]=2,8 mM..... 103
Figure 2-7 Diagramme de spéciation de Ni en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention (1,7 x 10^{-7} M) et [Cl^-]=2,8 mM..... 103
Figure 2-8 Diagramme de spéciation de Pb en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention (7,0 x 10^{-9} M) et [Cl^-]=2,8 mM..... 104
Figure 2-9 Diagramme de spéciation de Zn en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention (6,0 x 10^{-7} M) et [Cl^-]=2,8 mM..... 104
Figure 2-10 Evolution des concentrations en cadmium, en nickel et en zinc dans les racines et les parties aériennes de *Oenanthe* sp. en fonction des concentrations métalliques échangeables dans le sol 108
Figure 2-11 Evolution des concentrations en cadmium, en nickel et en zinc dans les racines et les parties aériennes de *Juncus* sp. et *Typha* sp.. en fonction des concentrations métalliques échangeables dans le sol 108
Figure 2-12 Corrélation linéaire identifiée entre les concentrations en cadmium et zinc mesurées dans les racines de *Oenanthe* sp., *Typha* sp. et *Juncus* sp. 113
Figure 3-1 Représentation schématique d'un marais flottant 121
Figure 3-2 Photographies des plantes utilisées dans les marais flottants (A: *Juncus effusus*, B: *Carex riparia*) 121
Figure 3-3 Schématisation du dispositif expérimental et des conditions opératoires testés 124
Figure 3-4 Positionnement aléatoire des 36 unités (seaux) de marais flottants entre juin et septembre 2009. Les cases blanches correspondent aux emplacements des seaux qui contenaient la plante flottante *Hydrocharis morus ranae* exposées aux conditions 1,2 et 3 (18 seaux). Pour des raisons encore inconnues à ce jour, cette espèce ne s'était pas développée..... 124
Figure 3-5 Photographies du dispositif expérimental prises en juillet 2009 et septembre 2009 126
Figure 3-6 Photographies prises en septembre 2009 montrant le développement des tissus aériens et racinaires de *Juncus effusus* (A et B) et *Carex riparia* (C et D) 126
Figure 3-7 Teneurs totales en cadmium, nickel et zinc (exprimées en µg selon une échelle logarithmique) mesurées dans les parties aériennes et racinaires de *Juncus effusus* et *Carex riparia*, pour les trois conditions métalliques testées. Pour chaque condition les symboles ( ) représentent les valeurs de chaque répliquat et les symboles (—) la valeur moyenne calculée. Seuls les résultats de l'analyse statistique opéré pour chaque espèce sur l'effet de concentration sont présentés sur le graphique (lettres a, b et c). Les niveaux qui ne sont pas connectés par la même lettre sont significativement différents. L'ensemble des résultats de l'analyse statistique est présenté dans le Tableau 3-8. 132
Figure 4-1 Schématisation de la structure des marais flottants implantés sur le bassin de rétention 144

Figure 4-2 Vue d'ensemble des trois marais flottants implantés sur le bassin de rétention autoroutier 145
Figure 4-3 Stratégie d'échantillonnage et d'analyse des eaux, des sédiments, des plantes et des particules retenues par le réseau racinaire des plantes 147
Figure 4-4 Evolution du pH dans les eaux au cours de la période d'étude 154
Figure 4-5 Evolution de la concentration en zinc dans les eaux au cours de la période d'étude 154
Figure 4-6 Photographies d'un des trois marais flottants implantés sur le bassin autoroutier prises au début (A et B) et à la fin de l'étude (C et D) 155
Figure 4-7 Biomasses sèches totales produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* et quantités de cadmium, de nickel et de zinc retrouvées dans les deux espèces à la fin de l'étude 159
Figure 4-8 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des sédiments (basse énergie) 161
Figure 4-9 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des sédiments (haute énergie) 161
Figure 4-10 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des particules retenues par le système racinaire des plantes (basse énergie) 162
Figure 4-11 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des particules retenues par le système racinaire des plantes (haute énergie) 162
Figure 4-12 Réaction colorimétrique observée lors de la mesure de l'activité déshydrogénase dans l'eau du bassin et le biofilm formé à la surface des plantes 163
Figure 4-13 Microplaques Biolog Ecoplate inoculées avec l'eau du bassin (A) et les suspensions microbiennes obtenues à partir des sédiments (B) et du biofilm formé à la surface des racines des plantes (C) (exemple de *Carex riparia* présenté ici) 164
Figure 4-14 Evolution de la turbidité au cours du temps pour différentes configurations testées par Tanner et Headley 2011 pour évaluer entre autres la contribution des différents éléments constitutifs des marais flottants sur la réduction des particules fines en suspension dans les eaux de ruissellement (C/Cin = turbidité au jour i/turbidité initiale) 169
Figure 4-15 Photographies d'un des marais flottants implantés sur le bassin de rétention, prises le jour de l'échantillonnage des biomasses aérienne et racinaires des plantes (A) et une semaine plus tard (B) 171

INTRODUCTION GENERALE

Chaque année 119 000 km^3 de précipitations sont enregistrés dans le monde, dont seulement 61% (72 000 km^3) sont évaporés, laissant 47 000 km^3 d'eau de pluie ruisselant à la surface des terres émergées (Sultsky et Yen, 1997). Ces chiffres mettent en évidence une réelle problématique de la gestion des eaux pluviales sur le plan quantitatif avec les risques d'inondation dus aux importants flux hydrauliques générés par temps de pluie, mais également sur le plan qualitatif avec les charges polluantes véhiculées par les eaux de ruissellement et déversées parfois sans traitement dans les milieux récepteurs. Parallèlement, l'émergence du monde urbain sans cesse croissant et l'augmentation de l'imperméabilisation des sols qui en résulte, impactent fortement le fonctionnement normal des bassins hydrographiques en limitant l'infiltration des eaux. Ces constats sont à l'origine d'une prise de conscience collective sur la nécessité de maîtriser les eaux pluviales urbaines.

En Europe où les précipitations annuelles atteignent 8330 km^3/an, cette prise de conscience se traduit dans les textes réglementaires tout d'abord avec la Directive Européenne du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, qui rend obligatoire le traitement des eaux de ruissellement collectées. La Loi sur l'Eau du 3 janvier 1992 institue une gestion équilibrée de la ressource en eau de manière à assurer entre autres la protection de toute pollution des eaux de surface et souterraines et la préservation des écosystèmes aquatiques. De même, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 au travers de son article premier vise à établir un cadre pour la protection des eaux qui prévienne toute dégradation supplémentaire, préserve et améliore l'état des écosystèmes aquatiques et contribue à atténuer les effets des inondations. Enfin, la Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006 vise à atteindre en 2015, l'objectif de « bon état écologique » des eaux, fixé par la Directive Cadre sur l'Eau. Elle prône la préservation des milieux aquatiques et une *« gestion équilibrée et durable de la ressource en eau »*.

En zone urbaine, cette gestion durable de l'eau vise trois objectifs : limiter les risques d'inondations, préserver la ressource en eau et les milieux naturels des risques de pollution, et intégrer la gestion des eaux pluviales dans l'aménagement. L'atteinte de ces objectifs passe par le développement de nouvelles techniques d'assainissement dites alternatives ou compensatoires. A l'inverse du schéma d'assainissement urbain traditionnel qui prévalait jusque dans les années 1990 et basé sur les réseaux de canalisation, ces techniques beaucoup plus douces, visent à se rapprocher le plus possible du cycle naturel de l'eau. En milieu urbain

et en particulier en domaine routier, où le trafic automobile journalier constitue une source chronique d'émission de polluants et où l'implantation des canalisations peut s'avérer délicate, ces techniques trouvent tout leur intérêt. Certes efficaces pour traiter la pollution particulaire des eaux, c'est-à-dire associée aux particules, ces techniques ont cependant démontré leurs limites vis-à-vis de la pollution dissoute, en particulier métallique.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de contribuer d'un point de vue qualitatif à la gestion des eaux pluviales, en particulier des eaux de ruissellement routier, en apportant d'une part des données nouvelles recueillies directement in situ et d'autre part en proposant un procédé de traitement complémentaire susceptible de se greffer aux techniques traditionnelles d'assainissement pluvial, dans le but d'améliorer la qualité des eaux de ruissellement. De ce fait, ce travail s'inscrit dans une démarche de préservation des milieux récepteurs et de la ressource en eau, conformément aux objectifs visés par la LEMA (Loi sur L'Eau et les Milieux Aquatiques) d'ici 2015.

La réflexion sur laquelle est basé ce travail de thèse est schématisée par les traits de couleur de la figure 1. Nous nous sommes intéressés au ruissellement des eaux de pluie météoriques en milieu urbain sur les surfaces imperméables, en particulier les chaussées routières. En ruisselant sur ces surfaces les eaux pluviales se chargent en divers polluants principalement des métaux lourds et des hydrocarbures avant d'être acheminées vers des installations de traitement (bassins autoroutiers) via des ouvrages de collecte. Suivant le dispositif de traitement mis en jeu, l'eau est soit rejetée vers un exutoire (eaux superficielles) soit infiltrée dans le sol (eaux souterraines). Dans le cas d'un traitement inefficace voire inexistant il en résulte un réel risque de contamination des milieux récepteurs (sols, eaux superficielles et souterraines, écosystèmes aquatiques) et par conséquent un réel risque de contamination de la ressource en eau.

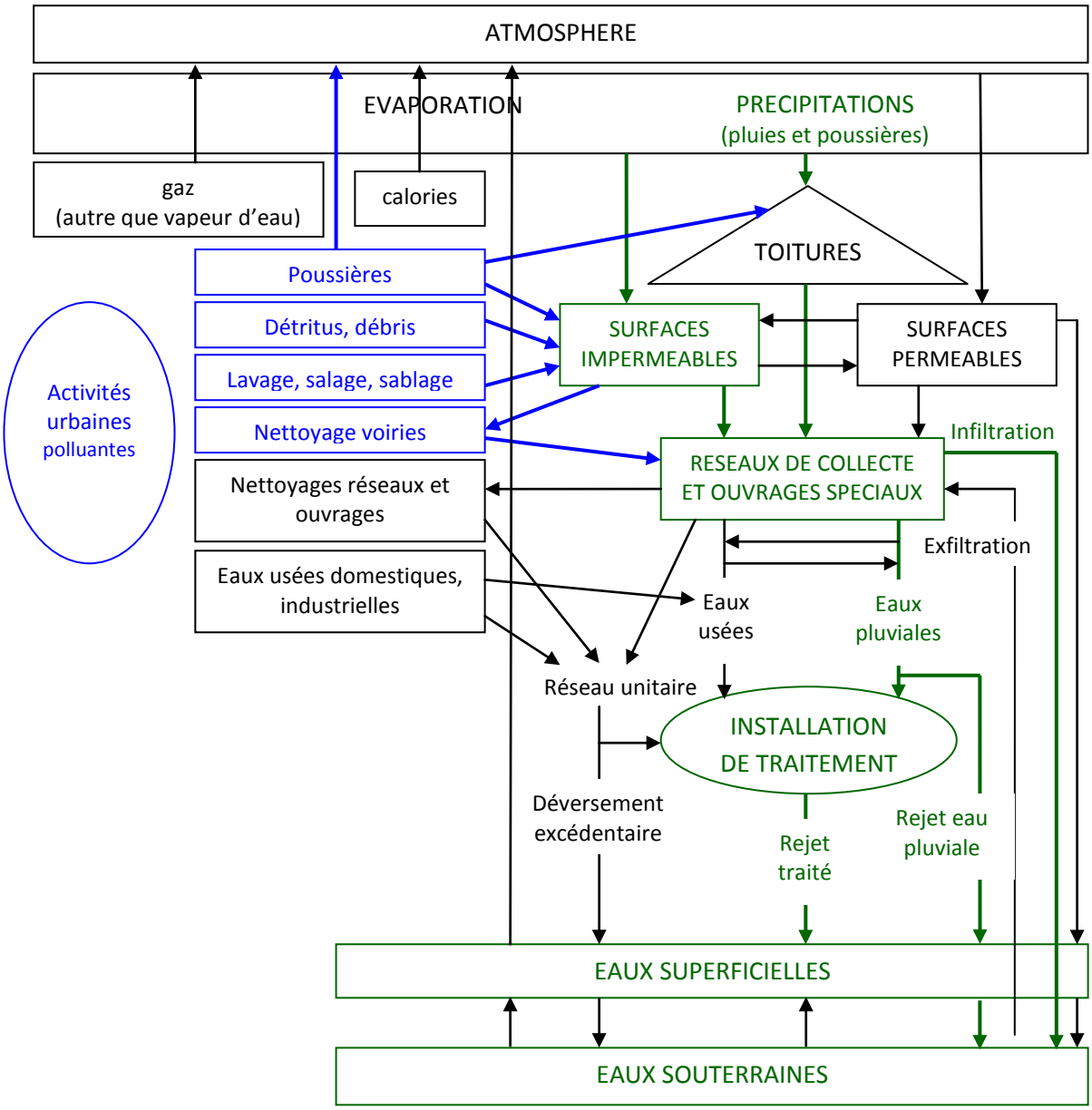


Figure 1: Influence de la ville sur le cycle de l'eau (—et —: éléments pris en compte dans cette étude) (Tiré de Chocat, 1997)

Ce travail est découpé suivant quatre chapitres orientés comme suit :

- Le chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique sur les eaux de ruissellement urbain et plus précisément les eaux de ruissellement routier. Tout d'abord, l'influence de l'urbanisation sur le phénomène de ruissellement est présenté. Deuxièmement, afin d'évaluer la qualité des eaux de ruissellement, une approche qualitative et quantitative

de la pollution générée en milieu routier est proposée. Un panorama des ouvrages de gestion et de traitement des eaux de ruissellement routier est également présenté. Enfin, l'identification des principaux mécanismes de dépollution intervenant dans ces ouvrages est réalisée.

- Le chapitre 2 est consacré à l'étude du transfert des polluants métalliques au sein d'un bassin de rétention recevant des eaux de ruissellement provenant principalementd'une portion de l'autoroute A11, en région nantaise. Le caractère biodindicateur des macrophytes aquatiques présents sur le site, pour assurer une biosurveillance de la pollution métallique véhiculée par les eaux de ruissellement routier, est évalué.

- Le chapitre 3 présente le procédé de traitement complémentaire des eaux de ruissellement développé à l'échelle du laboratoire, sur la base des données bibliographiques et des résultats obtenus à partir de l'étude menée sur site.

- Enfin, le chapitre 4 est consacré à l'évaluation de la faisabilité technique de mettre en œuvre à pleine échelle le procédé de traitement complémentaire développé.

Ce travail de thèse a été conduit dans le cadre d'un projet de recherche coopératif intitulé POLESUR (Pollution des Eaux et des Sols en milieu Urbain) et co-financé par la Région Pays-de-la Loire. Ce projet a été conduit en collaboration avec le Laboratoire des Ponts et Chaussées (LCPC), le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), AgroCampus, l'Ecole Centrale de Nantes (ECN), le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et l'Université de Nantes.

Chapitre 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est consacré à une approche bibliographique du phénomène de ruissellement des eaux pluviales en domaine routier, de son impact sur l'environnement et des moyens mis en œuvre pour y faire face. Le chapitre se compose de trois parties.

La première partie traite d'une part de l'influence de l'imperméabilisation des sols sur le ruissellement des eaux par temps de pluie et d'autre part du rôle joué par les volumes d'eau ruisselé en domaine routier dans le transport des polluants. Une approche qualitative (nature et sources de la pollution véhiculée) et quantitative (charge polluante véhiculée) est proposée.

La deuxième partie traite des moyens mis en œuvre en domaine routier pour faire face aux flux d'eau et à la pollution véhiculés par temps de pluie. Un panorama des ouvrages de gestion et de traitement des eaux de ruissellement routier est exposé.

Enfin, la troisième partie cible une technique de traitement mettant en œuvre des macrophytes aquatiques et communément utilisée pour la dépollution des eaux usées domestiques et industrielles. Cependant cette technique est depuis peu et de plus en plus souvent utilisée en assainissement pluvial pour traiter en particulier les polluants métalliques. Il s'agit des marais artificiels aussi connus sous le nom de « *constructed treatment wetlands* ».

1.1 LES EAUX DE PLUIE METEORIQUES

1.1.1 Le cycle global de l'eau

Le cycle de l'eau est la suite des déplacements de l'eau dans l'atmosphère, à la surface et dans le sous-sol de la Terre. Le cycle de l'eau peut-être décomposé en quatre processus distincts : le stockage, l'évaporation, les précipitations ou pluies météoriques et le ruissellement. L'eau peut-être stockée temporairement dans le sol, les océans, les lacs, les rivières ainsi que dans les calottes glacières et les glaciers. Elle s'évapore depuis la surface terrestre, se condense en nuages, retombe sous forme de précipitations (pluie et neige) sur les continents et les océans, puis s'écoule, ruisselle et à nouveau est stockée ou s'évapore dans l'atmosphère (Figure 1-1).

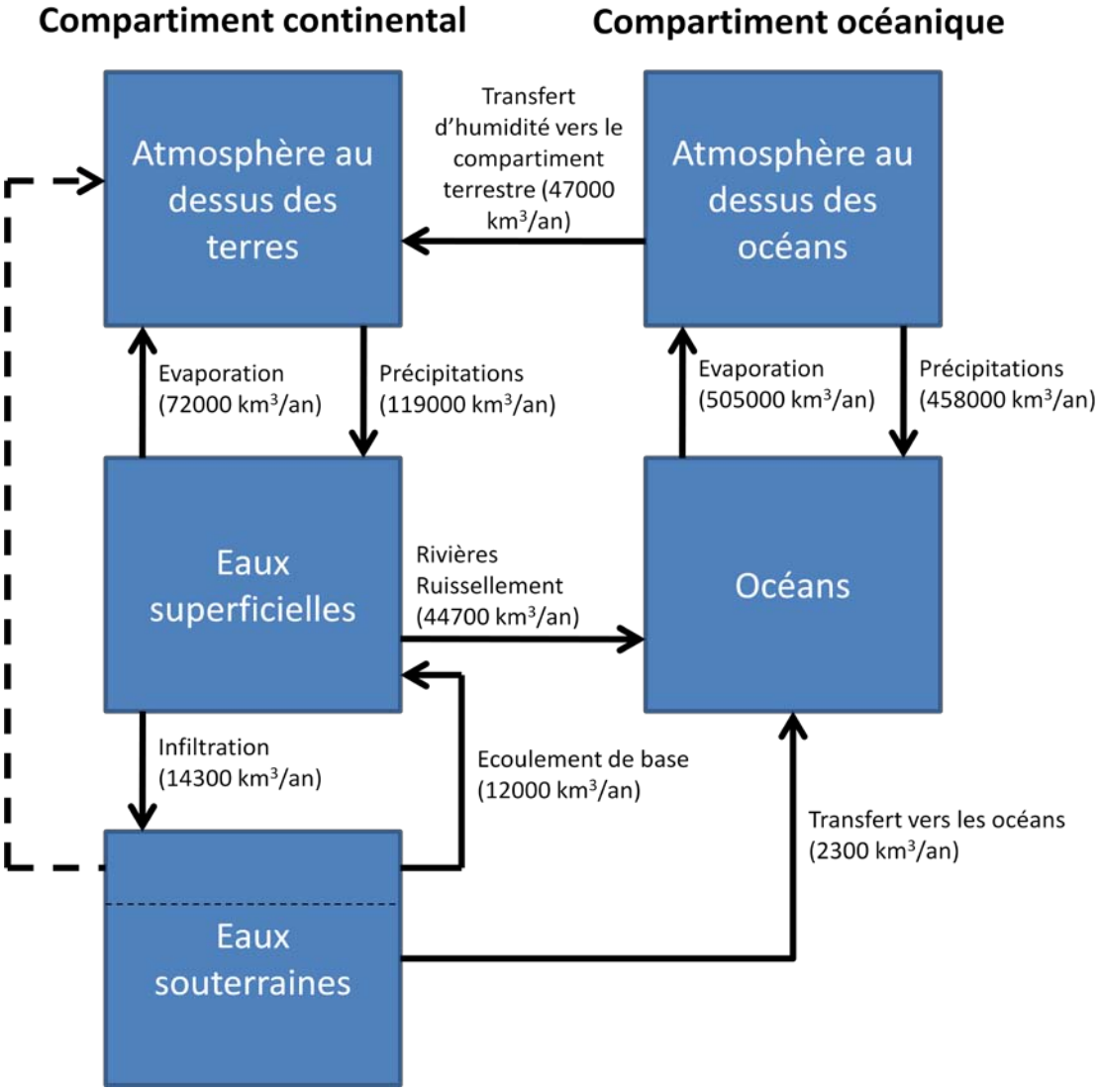


Figure 1-1 : Représentation schématique du cycle de l'eau à la surface des continents et des océans (Tiré de Slutsky et Yen, 1997)

Les volumes d'eau impliqués dans le cycle de l'eau sont très importants. Les réserves totales en eau de la Terre sont estimées à 1,4 milliard de km^3 (Slutsky et Yen, 1997). Plus de 95 % de ce volume est constitué par l'eau des océans. L'ensemble des eaux douces se répartit comme suit : 24 millions de km^3 dans les glaciers, 23 millions de km^3 d'eaux souterraines, 176 000 km^3 dans les lacs et 16 500 km^3 dans les sols (Slutsky et Yen, 1997). L'atmosphère contient quant à elle en permanence 13 000 km^3 d'eau. Elle est réalimentée en eau sous forme de vapeur du fait de l'évaporation qui se produit à la surface des océans et des continents. L'évaporation à la surface de la terre est assurée à hauteur de 85 % par les zones océaniques, à la fois parce que le flux moyen annuel par unité de surface est de l'ordre de 1400 mm/an pour les océans (à comparer à 470 mm/an pour les continents) et que les océans recouvrent 70 % de la surface terrestre (Grosclaude, 1999). Annuellement, environ 577 000 km^3 d'eau s'évaporent des océans, des continents, des plantes (évapotranspiration), des glaciers et des calottes glacières. Une quantité identique retombe sous la forme de précipitations (Figure 1-1). Les précipitations ou pluies météoriques se produisent lorsque la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère se condense en nuages et retombe à la surface des continents et des océans. Ces précipitations peuvent se présenter sous diverses formes, notamment des chutes de pluie, de neige et de grêle. Approximativement deux tiers des précipitations s'évaporent de nouveau dans l'atmosphère, le reste ruisselant à la surface des terres et alimentant le débit des cours d'eau avant de retourner à l'océan (Slutsky et Yen, 1997).

1.1.2 **Qualité des eaux de pluie météoriques**

La composition des eaux de pluies météoriques est très variable d'une zone géographique à l'autre car elle dépend fortement des émissions de gaz et de particules dans l'atmosphère résultant des activités anthropiques, en particulier les industries et le trafic automobile. Néanmoins on retrouve des éléments communs. Les gouttelettes d'eau adsorbent une grande partie des particules atmosphériques et dissolvent les gaz contenus dans l'atmosphère. Le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissous dans l'eau sous forme d'hydrogénocarbonates HCO_3^-, induisant un pH généralement compris entre 4 et 7 (David, 2010). Les activités anthropiques génèrent par ailleurs de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de l'acide nitrique (HNO_3) qui peuvent également modifier le pH. La dissolution de ces composés induit la formation de sulfates (SO_4^{2-}), d'ammonium (NH_4^+) et de nitrates (NO_3^{2-}). L'influence de la mer peut également se faire ressentir par la présence d'ions chlorure (Cl^-) et d'ions sodium (Na^+) (Figure1-2).

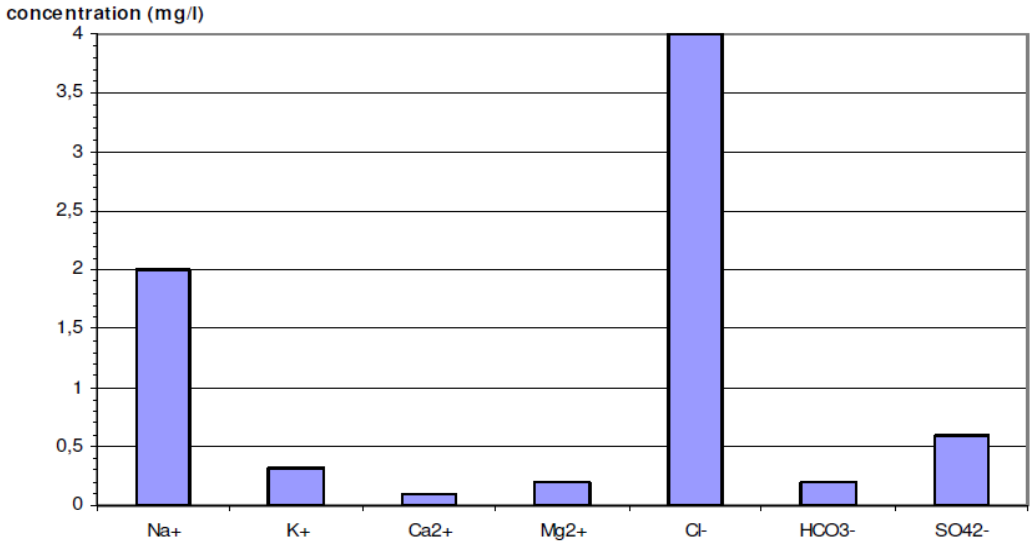


Figure 1-2 : Composition chimique des eaux de pluie météoriques (Source : Office international de l'Eau)

Il est à noter que les eaux de pluie météoriques sont très peu calcaires puisqu'elles ne contiennent pratiquement pas de calcium (Ca^{2+}) ni de magnésium (Mg^{2+}) (Figure 1-2). De plus, l'étude menée par (David, 2010) sur la caractérisation qualitative et quantitative des eaux de pluie en région nantaise, montre que les eaux de pluie météoriques ne contiennent pas de métaux puisque les concentrations métalliques mesurées dans ces eaux sont largement inférieures aux valeurs guides et aux recommandations proposées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les eaux de boissons (Tableau 1-1).

Tableau 1-1 : Concentrations métalliques mesurées dans les eaux de pluie météoriques par David (2010) en région nantaise

		Cd	Al	Cu	Fe	Mn	Zn	As	Cr	Ni	Pb
Episode pluvieux	1	< 0,1	< 10	1	11	1	< 10	< 1	< 1	< 1	< 1
	2	< 0,1	85	2	28	3	< 10	< 1	< 1	< 1	< 1
	3	< 0,1	58	3	135	8	17	< 1	< 1	< 1	< 1
	4	< 0,1	67	4	134	8	33	< 1	< 1	< 1	< 1
	5	< 0,1	-	2	-	13	17	< 1	< 1	-	< 1
	6	< 0,1	26	< 1	89	3	29	< 1	< 1	-	< 1
	7	< 0,1	44	2	116	4	20	< 1	< 1	-	< 1
	8	< 0,1	58	1	108	2	< 11	< 1	< 1	-	< 1
Eaux potables*		3	*≤ 100*	2	-	400	-	10	50	20	10

**: valeurs guides et recommandations proposées en 2004 par l'OMS pour les eaux de boissons*
Fe et Zn : retrouvés dans les eaux potables à des concentrations bien inférieures à celles qui pourraient présenter un effet sur la santé.

Le ruissellement des eaux de pluie à la surface des terres conduit inéluctablement à la détérioration de la qualité de celles-ci, en particulier en zone urbaine à cause de la présence de nombreuses surfaces imperméables qui accumulent la pollution générée par les activités anthropiques.

1.2 LES EAUX DE RUISSELLEMENT URBAIN

1.2.1 Le ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces imperméables

Le ruissellement est la portion des eaux de pluie météoriques qui circule à la surface des terres en une lame d'eau plus ou moins uniforme et qui alimente le débit des cours d'eau. Il apparait lorsque l'intensité des précipitations est supérieure à la capacité d'infiltration de la surface sur laquelle elles tombent. Plusieurs études ont pu mettre en évidence une corrélation significative entre l'augmentation des volumes de ruissellement à la surface des bassins versants et le développement des zones urbaines (Jennings et Taylor Jarnagin, 2002; White et Greer, 2006). En effet, l'urbanisation sans cesse croissante observée depuis le début du 20ème siècle s'est accompagnée d'un développement considérable des surfaces imperméables (toitures, trottoirs, parkings, routes et autoroutes, etc.), ces dernières étant à l'origine d'une diminution de l'infiltration des eaux et d'une augmentation des écoulements de surface.

Le phénomène d'urbanisation et son impact sur le ruissellement des eaux peuvent être quantifiés au travers de deux paramètres : le coefficient d'imperméabilisation des sols et le coefficient de ruissellement, respectivement. Le coefficient d'imperméabilisation est le rapport entre la surface imperméabilisée et la surface totale considérée, autrement dit le rapport entre la surface bâtie et les espaces libres (Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Techniques). Le coefficient de ruissellement quant à lui, est le rapport entre la pluie « nette » et la pluie « brute » (Delclaux et Hilaire, 1996). La pluie « brute » correspond au volume d'eau précipitée et la pluie « nette » correspond à la part de la pluie brute qui ruisselle. Le coefficient de ruissellement dépend fortement de l'imperméabilisation des surfaces comme l'ont démontré les récents travaux rapportés par (Dietz et Clausen, 2008). Plus le sol est imperméable, plus le ruissellement est important. Ce phénomène est particulièrement caractérisé en zone urbaine où les coefficients d'imperméabilisation sont généralement compris entre 0,70 et 0,95, les coefficients de ruissellement eux variant entre 0,30 et 0,95 comme en témoignent les valeurs rapportées dans les tableaux 1-2 et 1-3. A

l'opposé, en zone rurale où l'empreinte des surfaces imperméables est beaucoup moins marquée, les coefficients de ruissellement sont généralement très faibles, variant de 0,04 à 0,35 (Mark et Marek, 2009).

Tableau 1-2 : Coefficients d'imperméabilisation pour différents types d'occupation au sol (Mark et Marek, 2009).

Type d'occupation au sol	Description	Coefficients d'imperméabilisation
Agricole	Agriculture, pâturage, élevage	0,04
Commerces	Commerce local et régional, bureaux (supérieur à 5%)	0,86
Commerces/Bureaux	Commerce local et régional, bureaux (supérieur à 5%)	0,80
Parc bureautique	Complexes bureautiques souvent rencontrés en zones suburbaines	0,69
Bureaux urbains	Immeubles de bureaux en zones urbaines	0,85
Forte industrialisation	100% d'industries	0,91
Faible industrialisation	Industries et/ou entrepôts avec quelques bureaux	0,81
Occupation multiple	Commerces, bureaux, résidences	0,80
Espaces libres	Zones naturelles	0,02

Tableau 1-3 Coefficients de ruissellement en zones urbaines (Mark et Marek 2009)

Type d'aires et de surfaces	Coefficient de ruissellement
Affaires	0,30 – 0,95
Résidentielles	0,30 – 0,75
Industrielles	0,30 – 0,90
Sols perméables (sableux, terreaux sablonneux,…)	0,05 – 0,30
Pelouses	0,05 – 0,35
Rues	
▪ Asphalte	0,85 – 0,95
▪ Béton	0,90 – 0,95
▪ Briques	0,70 – 0,85
Promenades	0,75 – 0,95
Toits	0,75 – 0,95

Parmi les nombreux revêtements urbains qui participent à l'imperméabilisation des sols, les autoroutes, les routes et les parkings contribuent fortement à générer un surplus d'eau de ruissellement qui ne peut s'écouler via le réseau hydrographique naturel, compte tenu de la faible capacité d'infiltration de ces surfaces. En effet, les coefficients d'imperméabilisation calculés pour ces infrastructures routières sont extrêmement élevés, de l'ordre de 90% en zone urbaine contre 47 % en zone rurale (Tableau 1-4).

Tableau 1-4 Coefficients d'imperméabilisation calculés pour des chaussées routières situées en zones urbaine, périurbaine et rurale (Mark et Marek, 2009).

Type de route	Description	Coefficient d'imperméabilisation
Urbaine	Réseau routier typique des zones urbaines, routes étroites avec plus d'espaces verts que les routes plus récentes des banlieues	0,92
Périurbaine	Réseau routier typique des zones suburbaines, routes plus larges avec moins d'espaces verts	0,96
Rurale	Petites routes de campagne	0,47

Outre l'augmentation des écoulements de surface, les revêtements imperméables en particulier les chaussées routières, jouent un rôle dans la détérioration de la qualité des eaux de ruissellement puisqu'elles accumulent à leur surface des composés chimiques d'origine anthropique qui sont mobilisés par temps de pluie et entraînés avec l'écoulement des eaux.

1.2.2 **Les polluants émis en milieu routier : nature, origine et répartition**

Les polluants émis en milieu routier sont de nature métallique (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Pd, Pt,…) et organique (HAP, hydrocarbures totaux). Ils proviennent de l'usure des garnitures de frein et des pneumatiques, de la corrosion des véhicules et des chaussées, des fuites de carburant et d'huile mais aussi des gaz d'échappement. Une fois émis tous ces composés s'accumulent à la surface des chaussées soit sous la forme de rejets directs au sol soit sous la forme de retombées atmosphériques (Figure 1-3). Ces retombées peuvent être sèches ou humides (Durand, 2003). Les retombées atmosphériques humides résultent du lessivage de l'atmosphère par les eaux de pluies météoriques entrainant ainsi les particules les plus fines. Les retombées atmosphériques sèches quant à elles correspondent aux particules plus

grossières qui se déposent à la surface des routes par période de temps sec (Garnaud *et al.* 2001).

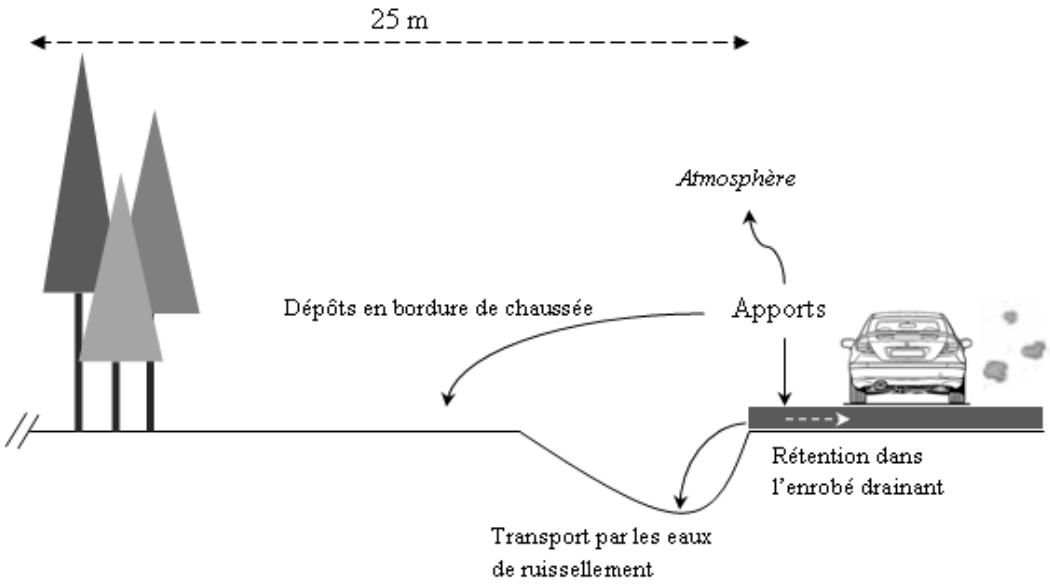


Figure 1-3: Voies de dispersion des polluants émis en domaine routier (Legret, 2001)

Les émissions de polluants constatées en domaine routier peuvent être chroniques (émissions des véhicules, usure des pneus et des revêtements routiers), accidentelles (déversement de produit dangereux, fréquemment des hydrocarbures), saisonnières (salage hivernal) et temporaires (pollution durant les phases de travaux) (Durin, 2006).

1.2.2.1 *Emissions chroniques liées au trafic automobile*

Les garnitures de frein

Le freinage des véhicules et plus précisément l'usure des garnitures de frein qui en résulte est une source importante d'émission de particules métalliques. Le taux d'usure de ces pièces varie de 9 à 20 mg/véhicule-km pour les véhicules particuliers et est 3 à 4 fois plus élevé pour les poids lourds (Budai et Clement, 2011). La composition en métaux lourds des garnitures de frein est très variable d'une marque de plaquette de frein à l'autre (Westerlund, 2001). (Budai et Clement, 2011) rapportent des teneurs métalliques pour les garnitures de frein de différents types de véhicules (véhicules légers, poids lourds) comprises entre 0,9 et 16 mg/kg pour le cadmium, 37 et 130 mg/kg pour le cuivre, 129 et 4 081 mg/kg pour le plomb, 22 694 et 31 111 mg/kg pour le zinc. Les valeurs rapportées par (Pagotto, 1999) pour deux modèles de garnitures sont tout aussi variables : 285 et 1420 mg/kg de nickel, 103900 mg/kg et 180375 mg/kg pour le cuivre, 2145 et 5600 mg/kg pour le plomb, 36610 et 6920 mg/kg pour le zinc.

Les principaux métaux émis suite à l'usure des garnitures de frein sont le cuivre et le zinc (Tableau 1-5). Selon Pagotto (1999) les HAP sont présents à l'état de traces dans les garnitures de frein. Les hydrocarbures totaux (Hc) n'ont pas été dosés.

Tableau 1-5 : Emissions de métaux (Cd, Cu, Pb, et Zn) (kg/an) dues à l'usure des garnitures de frein en milieu routier, calculées pour la Suède (2005) et la Hongrie (2008)

	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Suède	1,1	78 000	710	20 000	Hjortenkrans *et al.* (2007)
Hongrie	6,3	80 671	568	18 351	Budai & Clement (2011)

Les pneumatiques

L'usure des pneumatiques est une autre source significative de particules métalliques. Elle dépend de nombreux paramètres tels que le type de route (route et autoroute), le type de véhicule (usure plus grande pour un poids lourd que pour un véhicule léger), l'état de la chaussée et les conditions de conduite (accélération – décélération, charge du véhicule, pression de gonflage des pneus). Compte tenu de la complexité des processus influençant l'usure des pneumatiques, les émissions de métaux à partir de ces matériaux varient considérablement : entre 40 et 360 mg/véhicule/km pour une voiture particulière par exemple (Luhana *et al.*, 2004). L'étude faite par Pagotto (1999) sur les teneurs métalliques de la gomme de pneumatique révèle une concentration élevée en zinc (10645 mg/kg) et des concentrations beaucoup plus faibles en plomb (7,2 mg/kg), en cadmium (2,5 mg/kg), en cuivre (1,9 mg/kg), en chrome et en nickel (10,4 et 0,9 mg/kg). Aussi, l'abrasion de ces matériaux conduit principalement à l'émission de zinc, environ 78 000 kg/an selon (Budai et Clement, 2011) et Hjortenkrans *et al.* (2007) (Tableau 1-6). Pagotto (1999) a également estimé la quantité de HAP émise lors de l'abrasion des pneumatiques : elle représente environ 200 µg de HAP par gramme de poussières d'usure de pneumatiques. Ces HAP peuvent provenir des additifs organiques dérivés du pétrole ou encore du noir de carbone utilisés pour la fabrication des pneus. Les hydrocarbures totaux (Hc) n'ont pas été identifiés par Pagotto.

Tableau 1-6 Emissions de métaux (kg/an) dues à l'usure des pneumatiques en milieu routier, calculées pour la Suède (2005) et la Hongrie (2008)

	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Suède	8,8	99	70	78 000	Hjortenkrans *et al.* (2007)
Hongrie	8.8	68	77	77 940	Budai et Clement (2011)

La carrosserie et autres pièces métalliques

La corrosion de la carrosserie et de nombreuses pièces métalliques des véhicules peuvent également générer une émission de métaux dans l'environnement. Cependant à notre connaissance, aucun élément bibliographique ne permet d'estimer les quantités de polluants entraînés dans le milieu à partir de ces sources potentielles.

Les pots catalytiques et gaz d'échappement

Depuis 1993, tous les véhicules fabriqués dans l'Union Européenne sont équipés d'un pot catalytique visant à limiter la nocivité (émissions d'hydrocarbures, de NO_x et de CO) des gaz d'échappement des véhicules motorisés. Le catalyseur le plus utilisé est constitué d'un squelette en nid d'abeille ($5SiO_2.2Al_2O_3.2MgO$), qui est généralement couvert d'éléments de type PGE (Platinum Group Elements) (Pd, Pt et Rh), d'oxydes de Ce, Zr, La, Ni, Fe et de métaux alcalins pour améliorer les performances du catalyseur (McKenzie *et al.,* 2006). Plusieurs études mettent en évidence une augmentation des éléments du groupe du platine (Pd, Pt et Rh) dans l'environnement depuis la mise sur le marché de ces pots catalytiques (Morton *et al.,* 2001; Cicchella *et al.,* 2003, Ravindra *et al.,* 2004). Le tableau 1-7 présente des concentrations moyennes en Pd, Pt et Rh mesurées dans des particules provenant des gaz d'échappement de véhicules équipés de pots catalytiques. Ces équipements semblent relarguer essentiellement du palladium et du platine, les émissions de platine étant deux fois plus élevées que celles du palladium.

Tableau 1-7 Concentrations en Pd, Pt et Rh mesurées dans des particules provenant des fumées d'échappement de plusieurs véhicules (Goncalves *et al.,* 2008)

	Pd (n=9)*	Pt (n=17)*	Rh (n=5)*
µg/g	3,70	7,70	0,94

**n représente le nombre de véhicules pour lesquels une mesure de la concentration a été possible*

Les fluides

Les fluides utilisés dans les véhicules peuvent occasionner des émissions polluantes par le biais (Durand, 2003):

- des émissions à l'échappement qui résultent de la combustion du carburant,
- des émissions de vapeurs essentiellement du carburant,
- des fuites de carburants, d'huile de moteur et de liquide de freinage.

Pagotto (1999) a montré que 1060 mg/kg de zinc sont présents dans les huiles moteur. Par contre, les concentrations en métaux (Cr, Ni, Cu, Pb et Zn) dans la graisse de lubrification, dans l'antigel, dans le liquide de freinage ou les fluides de transmission sont faibles avec des valeurs qui ne dépassent pas 76 mg/kg pour le cuivre (antigel), 31 mg/kg pour le nickel (liquide de freinage).

1.2.2.2 ***Emissions chroniques liées aux infrastructures routières***

Les infrastructures routières participent également à la pollution générée en domaine routier, en particulier la chaussée (composés siliceux associant Ca, Al, Fe, bitumeux, phénoliques, benzéniques et nitrates) et les glissières de sécurité (Fe, Zn) (Durand, 2003). Sous l'action de l'air et de l'eau les glissières de sécurité se corrodent et libèrent des polluants métalliques qui sont entraînés par le ruissellement des pluies. Pagotto (1999) a pu estimer les flux de polluants que génèrent ces glissières. Selon ses estimations, le zinc serait le principal métal provenant de la corrosion des éléments avec un flux annuel estimé à 1045 mg/an pour un mètre de glissière. Sörme et Lagerkvist (2002) ont estimé à environ 1700 kg/an, la charge annuelle de zinc provenant de glissières de sécurité et d'autres tuyauteries galvanisées acheminée vers une station d'épuration à Stockholm (Suède).

1.2.2.3 ***Pollution saisonnière***

La pollution saisonnière est principalement due à l'entretien des chaussées en période hivernale. Les fondants chimiques utilisés dans les sels de déneigement pour empêcher la formation de verglas à la surface des chaussées contiennent également des éléments traces métalliques comme en témoignent les valeurs rapportées dans le tableau 1-8 (Durand, 2003).

Tableau 1-8 Teneurs métalliques de sels de déneigement (µg/g) (Tiré de Durand, 2003)

Polluants	Headley (1975)	Stotz et Krauth (1994)	Pagotto (1999)
Cadmium	-	0,2	0,1
Chrome	4,7	2	-
Nickel	12	-	-
Cuivre	-	2	0,6
Plomb	8,7	4	1,6
Zinc	8,7	<10	<0,3

De plus selon Bäckström *et al.* (2004) l'utilisation de sels de déneigement en période hivernale contribue à la mobilisation des métaux dans l'environnement. Par exemple, les concentrations en cadmium dans la phase aqueuse de sols situés à proximité d'axes routiers ont tendance à augmenter durant l'hiver. Cela serait principalement dû à des processus d'échange cationique et probablement à la formation de complexes solubles de ce métal avec les ions chlorures contenus dans les sels de déneigement.

1.2.2.4 *Pollution accidentelle*

La pollution accidentelle implique le transport de matières dangereuses. Les accidents se produisent surtout hors agglomération (72 %) et se répartissent sur les différents réseaux routiers : 35 % sur les routes départementales, 32 % sur les routes nationales, 20 % sur les autoroutes et les bretelles d'accès (Durand, 2003). La pollution accidentelle est consécutive à un accident de circulation au cours duquel des matières dangereuses sont déversées avec des conséquences plus ou moins graves. La nature de cette pollution est très diverse (acides, chlore, acétone, hydroxyde de sodium, essence, gasoil) (Sutter et *al.*, 2010) mais les hydrocarbures sont fréquemment impliqués (Bubbico et *al.*, 2006 ; Lozano et *al.*, 2011).

1.2.2.5 *Pollution temporaire*

La pollution temporaire est liée aux travaux de construction de la route (poussières, rejets d'huiles d'engins…). Lors de la construction et du terrassement, d'importants volumes de terres sont mobilisés et de grandes surfaces sont défrichées laissant momentanément la terre à nu. Ces surfaces subissent par la pluie des ravinements et des érosions surtout dans les secteurs à fortes pentes générant des eaux de ruissellement essentiellement chargées en

matières en suspension (MES) d'origine minérale (Setra, 1993). Cette pollution ne sera pas évoquée par la suite du fait de son caractère très ponctuel.

1.2.2.6 *Synthèse des émissions de polluants en domaine routier*

Face à la diversité des sources de polluants en domaine routier et compte tenu de l'ensemble des paramètres influençant ces émissions (situation géographique, conditions climatiques, conditions de conduite,…), des bilans sur sites permettent d'évaluer la contribution relative en apport polluant de chaque source potentielle, mais sont généralement difficiles à mettre en œuvre. Cependant, Pagotto (1999) a proposé un bilan par kilomètre de route (12 000 véhicules/jour, 2 x 2 voies) pour six métaux (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) et les hydrocarbures (totaux et aromatiques) (Tableau 1-9). Les métaux proviennent majoritairement des gaz d'échappement (Pb) et de l'usure des garnitures de freins (Cu, Ni, Cr) et des pneumatiques (Zn, Cd). Il à noter qu'une part non négligeable du zinc émis provient de la corrosion des glissières de sécurité. De plus, aujourd'hui, les concentrations en plomb mesurées dans l'environnement sont en nette diminution, principalement à cause de l'interdiction depuis le 1er janvier 2000 de la distribution d'essence plombée dans tous les Etats membres de l'Union Européenne (Directive 98/69/EC, Directive 98/70/EC). Enfin, les gaz d'échappement sont la principale source d'hydrocarbures (totaux et aromatiques) identifiée par Pagotto (1999).

Tableau 1-9 Estimation des émissions polluantes en domaine routier (g/km/an) (Pagotto 1999)

	Véhicules			**Infrastructures routières**		**Entretien**	**Total**
	Pneumatiques	*Garnitures de freins*	*Gaz d'échappement*	*Chaussées*	*Glissières*	*Sels de déneigement*	
Pb	2,6	438	7227	0,01	2,0	8,5	7678
Zn	3798	2462	48,6	1,5	978	1,3	7289
Cu	0,7	16080	19,9	1,4	0,2	3,4	16106
Ni	0,3	96	1,4	1,4	-	-	99,4
Cd	0,9	0,3	0,04	0,002	0,2	0,6	2,0
Cr	0,2	18,4	1,5	4,3	-	-	24,4
Hc	-	-	3300	0,9	-	-	3301
HAP	71	-	170	-	-	-	241

1.2.3 **Qualité des eaux de ruissellement en domaine routier**

La littérature rapporte de nombreuses études menées sur la qualité des eaux de ruissellement en milieu routier tant au niveau national (Pagotto *et al.* 2000) qu'international (Barbosa et Hvitved-Jacobsen, 1999 ; Tuccillo, 2006 ; Huang *et al,*. 2007 ; Kayhanian *et al.,* 2007, Helmreich *et al.,* 2010). Le tableau 1-10 regroupe quelques données recueillies à partir de ces études. Globalement les eaux de ruissellement routier sont moins acides que les eaux de pluie météoriques avec des pH compris entre 6,5 et 7,5. Bien que les concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques de ces eaux soit faibles, la demande chimique en oxygène est non négligeable (100 – 200 mg/L) si on la compare à la valeur limite admise pour les rejets résiduaires dans les eaux superficielles (300 mg/L – Arrêté du 2 février 1998). Si l'on se réfère aux valeurs regroupées dans le tableau 1-10, les eaux de ruissellement routier véhiculent principalement une pollution de type particulaire puisque les matières en suspension (MES) mesurées dans ces eaux peuvent être trois fois plus élevées que la valeur seuil admise pour les rejets dans les eaux superficielles (100 mg/L). Ce sont des eaux faiblement chargées en azote et en phosphore. La teneur en chlorures des eaux de ruissellement routier (18 – 1260 mg/L) est supérieure à celle des eaux de pluie météoriques (4 mg/L, *cf.* tableau 1-1). Dans certains pays, l'utilisation en hiver de sels déneigement pour limiter la formation de verglas est à l'origine d'un apport d'ions chlorure à la surface des chaussées routières (Bäckström *et al.,* 2004). Ces derniers peuvent être mobilisés par temps de pluie et ensuite être véhiculés par les eaux de ruissellement. Les concentrations métalliques des eaux de ruissellement routier sont largement inférieures aux valeurs limites de rejets admises dans les eaux superficielles mais sont approximativement dix fois plus élevées que celles mesurées dans les eaux de pluie météoriques (Tableau 1-1). Le ruissellement des eaux de pluie à la surface des chaussées routières semble donc être à l'origine d'une augmentation de la charge métallique de ces eaux. En ruisselant à la surface des chaussées, les eaux de pluie mobilisent donc les dépôts polluants qui ont été émis par le trafic routier et qui se sont accumulés sur les routes en période de temps sec (Figure 1-3).

Tableau 1-10 Caractéristiques physico-chimiques d'eaux de ruissellement en domaine routier répertoriées dans la littérature

Références	Localisation	Surface drainée	Trafic journalier	pH	Cond.	Cl^-	MES	DCO	NO_3^-	P_T	HAP	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
		m^2	*Véh/jour*	*Unité pH*	*µs/cm*	*mg/L*	*mg/L*	*mg/L*	*mg/L*	*mg/L*	*mg/L*	*µg/L*	*µg/L*	*µg/L*	*µg/L*	*µg/L*	*µg/L*
Barbosa et Hvitved-Jacobsen (1999)	Portugal	2 500	6 000	6,4	43	-	19,3	-	-	-	-	-	-	10,7	-	10,8	172
Pagotto *et al.* (2000)	France	3 200	12 000	7,4	285	18	46	80	6,7	-	1,2	0,88	-	30	-	40	228
Tuccillo (2006)	Etat-Unis	Bassin versant (246 km^2)	-	-	-	75,3	-	-	13,6	-	-	-	15,2	16,6	-	14,6	66,8
Huang *et al.* (2007)	Chine	140 000	20 000	7,2	-	-	319	201	-	-	-	-	-	49	-	32	55
Kayhanian *et al.* (2007)	Etats-Unis	-	-	7,1	96,1	1260	112,7		1,07	0,29	2,2	0,7	8,6	33,5	11,2	47,8	187,1
Terzakis *et al.* (2008)	Crête	2 750	-	-	172	-	199	99	0,6	3,4	0,1	-	-	53	83	56	243
Helmreich *et al.* (2010)	Allemagne	400	57 000	7,5	-	-	355	-	-	-	-	<0,5	-	-	55	56	847
Limites de rejets dans les eaux superficielles*				-	-	-	***100***	***300***	***30***	***10***	-	***200***	***500***	***500***	***500***	***500***	***2000***

Cond. : conductivité électrique
**Arrêté du 2 février 1998*

Au regard des données disponibles dans la littérature, les polluants véhiculés par les eaux de ruissellement qui sont le plus souvent étudiés sont les hydrocarbures (totaux et aromatiques) et les métaux, en particulier le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc. Néanmoins, les études menées s'intéressent davantage aux métaux qu'aux hydrocarbures principalement à cause du fait que les métaux soient des éléments persistants dans l'environnement car non biodégradables et que certains d'entre eux peuvent présenter une toxicité vis-à-vis des organismes vivants. Le cadmium, le chrome, le nickel, le plomb et leurs dérivés sont classés par l'Union Européenne parmi les substances présentant des effets cancérigènes pour l'Homme (Fiches toxicologiques INERIS) :

- cadmium et ses dérivés: catégorie 2,
- chrome et ses dérivés : catégories 1, 2 et 3,
- nickel et ses dérivés: catégories 1 et 3,
- plomb et ses dérivés : 1 et 3.

La catégorie 1 correspond aux substances que l'on sait être cancérogènes pour l'Homme, la catégorie 2 correspond aux substances devant être assimilées à des substances cancérogènes pour l'Homme et la catégorie 3 correspond aux substances préoccupantes pour l'Homme en raison d'effets cancérogènes possibles. Le cuivre et le zinc ne sont pas classés cancérigènes par l'Union Européenne (Fiches toxicologiques INERIS).

Les concentrations de ces six métaux mesurées dans les eaux de ruissellement de type routier sont très variables d'une étude à l'autre. Cette grande variabilité des concentrations s'explique généralement par l'importance du trafic automobile, la nature du revêtement à la surface des chaussées (enrobé drainant ou non), la localisation géographique des sites étudiés ainsi que les conditions climatiques qui y sont associées. Cependant, à partir des données regroupées dans le tableau 1-10 il est possible de dégager une tendance. Globalement les concentrations en cadmium et en chrome mesurées dans les eaux de ruissellement routier sont inférieures à celles du nickel, du cuivre, du plomb et du zinc, ce dernier étant toujours présent en plus grande proportion.

Certaines études s'intéressent également à la spéciation de ces métaux dans les eaux de ruissellement routier. Par exemple Tuccillo (2006) a mené une étude sur des eaux de ruissellement provenant de quatre zones résidentielles et de deux autoroutes, en effectuant des

échantillonnages sur plusieurs évènements pluvieux pour déterminer la répartition de quatre métaux lourds (Cu, Cr, Pb et Zn) entre les phases particulaire, colloïdale et dissoute. Les résultats ont montré que le cuivre et le zinc se retrouvent soit dans la phase dissoute (< 10 kDa) (20 – 100%) soit sous forme colloïdale (< 5µm) (0 – 70%). Le chrome et le plomb sont uniquement associés aux particules de taille supérieure à 5 µm. Ces résultats corroborent l'étude menée par Sansalone et Buchberger (1997) dans laquelle les auteurs indiquent que le zinc, le cuivre et le cadmium sont majoritairement présents sous forme dissoute dans les eaux de ruissellement tandis que le plomb est essentiellement associé aux particules. Néanmoins, Mangani et *al.* (2005) ont trouvé que le cuivre, le zinc et le plomb sont majoritairement associés à la fraction dissoute. Les récents travaux menés par Camponelli et *al.* (2010) eux montrent que le cuivre et le zinc se retrouvent majoritairement associés à la phase particulaire. Au vu des résultats divergents obtenus dans ces études, il semble exister une très grande variabilité d'un site d'étude à l'autre en ce qui concerne la répartition des métaux dans les eaux de ruissellement routier, entre la phase dissoute et la phase particulaire. Ce constat s'explique par la spéciation des métaux qui dépend fortement du pH des eaux (Sansalone et Buchberger, 1997), de la salinité des eaux de ruissellement, de la nature des particules présentes dans ces eaux, de la nature des revêtements routiers (Legret, 2001) et de la solubilité des métaux. Les hydrocarbures sont eux principalement associés aux particules (68 – 97 % d'après (Hwang et *al*., 2006).

La réduction de l'impact éventuel des eaux de ruissellement routier sur l'environnement implique à la fois la maîtrise de la quantité et de la qualité des eaux déversées dans le milieu récepteur. Les ouvrages de gestion et de traitement mis en œuvre en domaine routier représentent souvent une solution adaptée pour faire face aux deux paramètres suivants : la maîtrise des flux et des débits d'eau ruisselé et la maîtrise des contaminants véhiculés (particules, hydrocarbures, métaux).

1.3 LES OUVRAGES DE GESTION ET DE TRAITEMENT DES EAUX DE RUISSELLEMENT EN DOMAINE ROUTIER

Les ouvrages d'assainissement pluvial déployés en domaine routier sont communément regroupés sous le nom de techniques alternatives ou compensatoires. En effet ces ouvrages,

complètent ou le plus souvent se substituent à la technique classique d'assainissement basée sur les réseaux de canalisation. Ces techniques alternatives beaucoup plus douces, visent à se rapprocher le plus possible du cycle naturel de l'eau. En effet, leur fonctionnement repose sur deux principes : *(1)* la rétention des eaux de pluie et de ruissellement pour réguler les débits et étaler les apports à l'aval, *(2)* l'infiltration dans le sol lorsqu'elle s'avère possible pour réduire les volumes s'écoulant vers l'aval. En permettant la rétention des volumes d'eau et en régulant les débits de fuite, ces ouvrages permettent le désengorgement des réseaux unitaires en cas de pluie importante.

Suivant leur fonction, les techniques alternatives regroupent trois types d'ouvrage : les ouvrages de rétention, d'infiltration et de rétention infiltrants. Les ouvrages de rétention stockent temporairement les eaux avant de les restituer vers un exutoire, à débit limité grâce à un organe de régulation. Les ouvrages d'infiltration permettent une infiltration des eaux collectées directement dans le sol. Les ouvrages de rétention infiltrants allient les deux fonctions citées précédemment : l'évacuation des eaux à débit limité vers un exutoire et l'infiltration dans le sol.

1.3.1 **Les ouvrages de rétention**

1.3.1.1 ***Les chaussées à structure réservoir***

Une chaussée à structure réservoir supporte comme toute chaussée la circulation ou le stationnement des véhicules. Mais elle sert également de réservoir pour les eaux de ruissellement : la rétention d'eau se fait à l'intérieur du corps de la chaussée dans le volume des matériaux. L'eau est collectée soit localement par un système d'avaloir et de drains qui la conduisent dans le corps de la chaussée, soit par infiltration à travers un revêtement drainant en surface (enrobé drainant ou pavé poreux). L'évacuation peut se faire à débit régulé par un drain vers un exutoire prédéfini (réseau public, milieu hydraulique superficiel, système d'infiltration) (Figure 1-4) ou par infiltration directe si le sol support présente des horizons géologiques favorables (Certu, 2008).

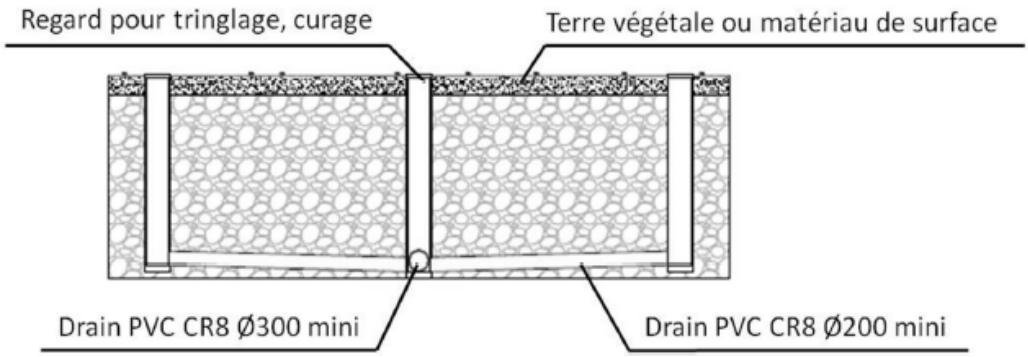


Figure 1-4 : Schéma de principe d'une chaussée à structure réservoir avec évacuation des eaux par des drains (Source : Communauté urbaine du Grand Toulouse)

1.3.1.2 *Les bassins de rétention*

Les bassins de rétention sont destinés à contenir le surplus d'eau de pluie et de ruissellement généré à la suite d'un épisode pluvieux. L'évacuation des eaux se fait à débit régulé vers un exutoire qui peut être le réseau public, le milieu hydraulique superficiel ou un système d'infiltration. Ils ont un rôle d'étalement, d'écrêtement des eaux pluviales. Ils sont constitués de trois parties principales : un ouvrage d'alimentation, une zone de stockage et un ouvrage de régulation garantissant le débit de fuite. Parmi les bassins de rétention on distingue : les bassins en eau qui conservent une lame d'eau en permanence et les bassins à secs qui sont vides la majeure partie du temps et dont la durée d'utilisation est très courte, de l'ordre de quelques heures seulement pour un évènement pluvieux (Certu, 2008).

Le bassin en eau à ciel ouvert

Il se présente sous la forme d'un plan d'eau permanent dans lequel sont déversées les eaux de pluie et de ruissellement collectées au cours d'un épisode pluvieux. Le volume utile de rétention est le volume engendré par le marnage (variation du niveau d'eau) (Figure 1-5). Sa taille varie en fonction de son utilité (usage plurifonctionnel) et du volume de rétention nécessaire. Elle peut varier de la petite mare jusqu'au lac pouvant accueillir des activités nautiques.

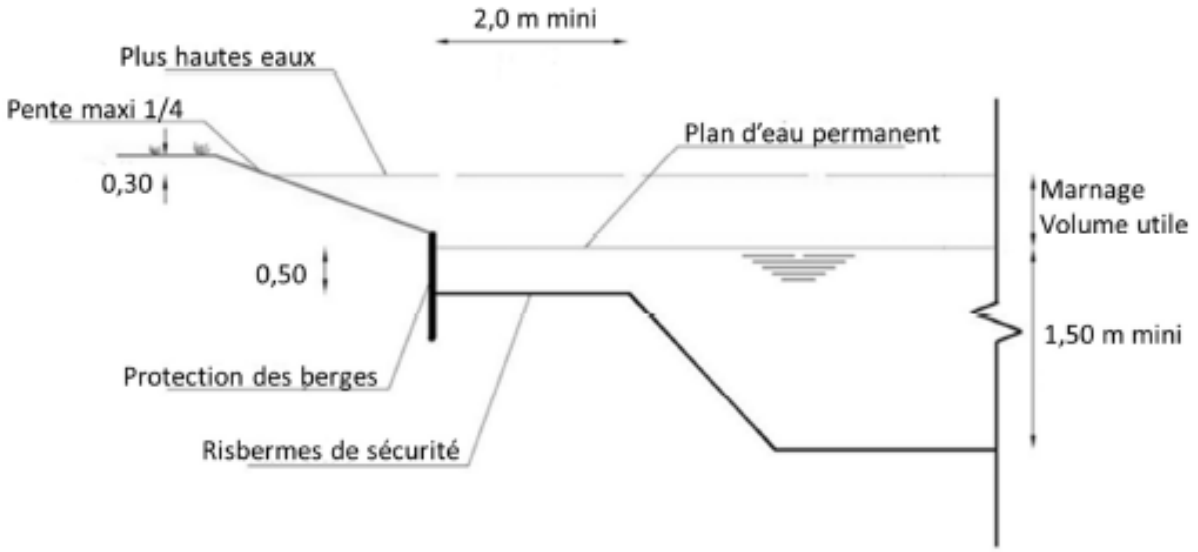


Figure 1-5 : Schéma de principe d'un bassin de rétention en eau (Source : Communauté urbaine du Grand Toulouse)

Le bassin sec à ciel ouvert

Il se vidange complètement suite à un épisode pluvieux. Le volume de stockage disponible est égal au volume utile du bassin. Ce type d'ouvrage se décline en bassin sec planté/enherbé et en bassin sec revêtu. Dans le premiers cas, le fond à très faible pente est habituellement constitué d'une prairie, d'un espace planté ou engazonné, ce qui favorise l'intégration paysagère. Dans le second cas, l'étanchéité du fond, des berges et des talus est assurée par géomembrane, béton ou encore enrobé. Ainsi tout risque de contamination du sol en cas de pollution accidentelle est maîtrisé. Le bassin sec revêtu est beaucoup moins esthétique (intégration paysagère très difficile) mais peut également trouver une valorisation plurifonctionnelle pour des fonds béton ou en enrobé (pistes de skate ou de roller, parkings de surface).

1.3.2 **Les ouvrages d'infiltration et de rétention infiltrants**

1.3.2.1 ***Les noues et fossés***

Une noue est un fossé large et peu profond, avec un profil présentant des rives en pente douce (Figure 1-6). Sa fonction essentielle est de stocker une partie du volume ruisselé issu d'un épisode pluvieux. Le stockage et l'écoulement de l'eau se font à l'air libre, à l'intérieur de la

noue. L'eau est collectée soit par l'intermédiaire de canalisations soit après ruissellement sur les surfaces adjacentes. L'eau est évacuée vers un exutoire (réseau, puits ou bassin de rétention) ou par infiltration dans le sol et évaporation (CERTU 2008). Son engazonnement et la végétalisation de ses abords lui permettent une bonne intégration paysagère.

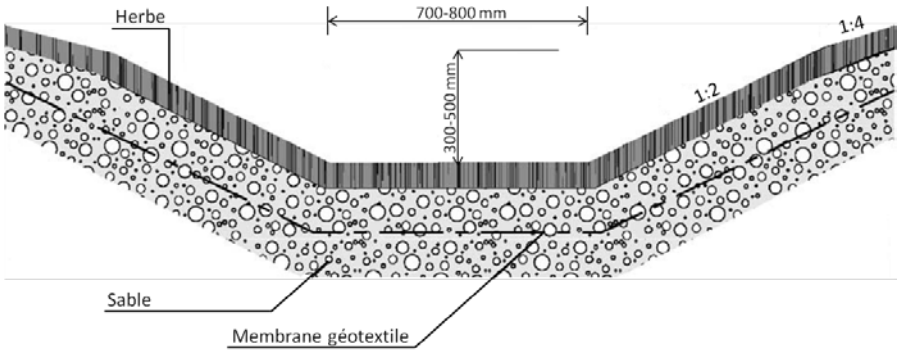


Figure 1-6 : Schéma de principe d'un fossé enherbé (Åstebøl *et al.* 2004)

1.3.2.2 *Les tranchées drainantes*

La tranchée drainante est une excavation de faible profondeur (entre 1 et 2 mètres) et de largeur faible, servant à retenir les eaux (Figure 1-7) en augmentant la capacité naturelle d'infiltration du sol. Elle peut être revêtue en surface de divers matériaux tels qu'un enrobé drainant, des galets ou de la pelouse, selon son usage superficiel : parkings de centres commerciaux, trottoirs le long de la voirie ou jardins. Après ruissellement sur les surfaces adjacentes, l'eau est collectée soit localement par un système d'avaloirs et de drains qui conduisent l'eau dans le corps de la tranchée, soit par infiltration à travers un revêtement drainant en surface (enrobé drainant, pavés poreux, galets) (Certu, 2008). L'évacuation de l'eau se fait à débit régulé vers un réseau pluvial ou un cours d'eau. Généralement engazonnée, son intégration paysagère est parfaite et sa présence indétectable.

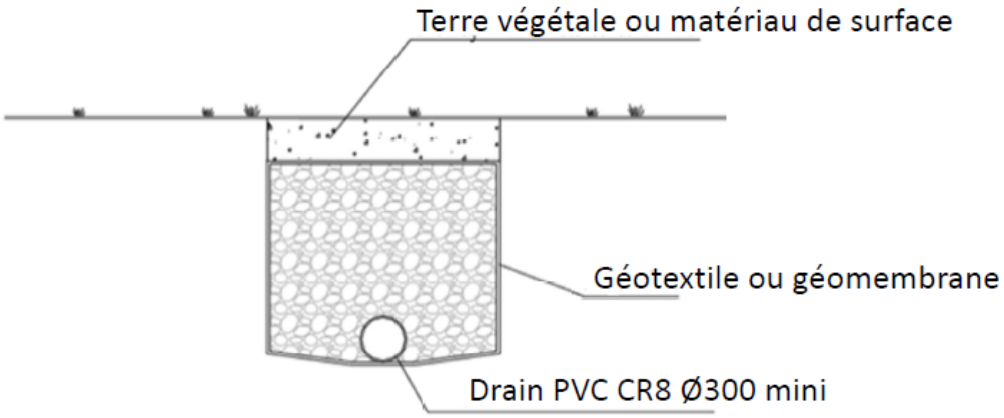


Figure 1-7 : Schéma de principe d'une tranchée drainante (Source : Communauté urbaine du Grand Toulouse)

1.3.2.3 *Les bassins d'infiltration*

Les bassins d'infiltration sont également destinés à contenir les eaux de pluie et de ruissellement, en les infiltrant dans le sol. On distingue deux types de bassin d'infiltration :

- bassin d'infiltration stricte: infiltration seule, le bassin est l'exutoire du réseau pluvial, la totalité des eaux de pluie et de ruissellement collectées est alors infiltrée ;
- bassin de rétention infiltrant : infiltration + évacuation à débit régulé vers un exutoire, une partie des eaux de pluie et de ruissellement est infiltrée (réduisant la dimension du bassin de rétention) et l'autre est retournée à l'exutoire selon un débit de fuite.

Ces ouvrages sont constitués d'un ouvrage d'alimentation, d'une zone de stockage (ou d'infiltration) et dans le second cas d'un ouvrage de régulation.

Outre leur fonction de régulation des débits de fuite et de réduction des volumes d'eau s'écoulant vers l'aval, toutes les techniques alternatives décrites précédemment assurent également une fonction de dépollution des eaux de ruissellement routier.

1.3.3 **Efficacité de traitement**

La base de données internationale des techniques alternatives pour le traitement des eaux pluviales (International Stormwater Best Management Practices Database – http://www.bmpdatabase.org/index.htm) regroupe 400 études scientifiques rapportant les performances épuratoires (métaux, nutriments, composés organiques, germes,…) de diverses techniques alternatives recensées pour la plupart aux Etats-Unis et au Canada. Des exemples

de concentrations moyennes en matières en suspension et métaux lourds mesurées en amont et en aval de quatre types d'ouvrage ont été recueillis à partir de cette base de données et sont présentés dans le tableau 1-11 ainsi que les pourcentages d'abattement associés.

Tableau 1-11 : Concentrations moyennes en matières en suspension et en métaux lourds rapportées pour quatre types d'ouvrage de traitement des eaux de ruissellement (BMP Database) et rendements épuratoires associés

	Point d'échantillonnage	Bassin sec enherbé (n=25)	Bassin en eau (n=46)	Biofiltre[1] (n=57)	Milieu filtrant[2] (n=38)
Matières en suspension (mg/L)	Affluent	72.65	34.13	52.15	43.27
	Effluent	31.04	13.37	23.92	15.86
	Abattement (%)	57.3	60.8	54.1	63.3
Cadmium Total (µg/L)	Affluent	0.71	0.49	0.54	0.25
	Effluent	0.47	0.27	0.3	0.19
	Abattement (%)	33.8	44.9	44.4	24.0
Cadmium Dissous (µg/L)	Affluent	0.24	0.19	0.25	0.16
	Effluent	0.25	0.11	0.21	0.13
	Abattement (%)	-	42.1	16.0	18.8
Cuivre Total (µg/L)	Affluent	20.14	8.91	31.93	14.57
	Effluent	12.10	6.36	10.66	10.25
	Elimination (%)	39.9	28.6	66.6	29.6
Cuivre Dissous (µg/L)	Affluent	6.66	7.33	14.15	7.75
	Effluent	7.37	4.37	8.4	9
	Abattement (%)	-	40.4	40.6	-
Chrome Total (µg/L)	Affluent	7.36	6.00	5.63	2.18
	Effluent	3.18	1.44	4.64	1.48
	Abattement (%)	56.8	76.0	17.6	32.1
Plomb Total (µg/L)	Affluent	25.01	14.36	19.53	11.32
	Effluent	15.77	5.32	6.7	3.76
	Abattement (%)	36.9	63.0	65.7	66.8
Plomb Dissous (µg/L)	Affluent	1.25	3.40	2.25	1.44
	Effluent	2.06	2.48	1.96	1.18
	Abattement (%)	-	27.1	12.9	18.1
Zinc Total (µg/L)	Affluent	111.56	60.75	176.71	92.34
	Effluent	60.20	29.35	39.83	37.63
	Abattement (%)	46.0	51.7	77.5	59.2
Zinc Dissous (µg/L)	Affluent	26.11	47.46	58.31	69.27
	Effluent	25.84	32.86	25.4	51.25
	Abattement (%)	-	30.8	56.4	26.0

1 : noues et fossés enherbés ; 2 : gravier, sable, mélange sable/tourbe

Les rendements épuratoires calculés à partir des données de l'International Stormwater BMP Database montrent que les ouvrages d'assainissement pluvial de type routier permettent d'éliminer 50 à 60% des particules en suspension véhiculées par les eaux de ruissellement et ce quel que soit l'ouvrage considéré. L'étude menée par Bratieres *et al.* (2008) rapporte

également une bonne réduction des particules en suspension pour deux fossés enherbés situés en Ecosse et en Australie. Dans cette étude, les deux ouvrages ont été alimentés avec un mélange d'eau et de sédiments opéré à différents débits et différentes concentrations en particules. Les résultats ont montré une diminution des particules en suspension comprise entre 61 et 86% dans un cas et de l'ordre de 69% dans l'autre cas.

Les performances épuratoires sur l'élimination des hydrocarbures (totaux et aromatiques polycyliques) n'ont pas pu être déterminées car aucune donnée sur ces polluants n'est disponible dans l'International Stormwater BMP Database. Cependant, ces polluants étant majoritairement associés à la fraction particulaire des eaux de ruissellement (68 – 97 % d'après (Hwang et *al*., 2006), il est possible de supposer une élimination efficace de ceux-ci au sein des ouvrages de traitement, à l'instar des matières en suspension.

En ce qui concerne l'élimination de la pollution métallique, les performances des ouvrages de traitement des eaux de ruissellement sont en revanche très variables d'un métal à l'autre et d'un type d'ouvrage à l'autre. Une telle disparité observée sur les performances épuratoires de ces ouvrages vis-à-vis des polluants métalliques peut en partie s'expliquer par la complexité des processus physiques, chimiques et biologiques qui interviennent au sein de ces ouvrages et qui influencent fortement la mobilité et la biodisponibilité des métaux.

1.3.4 **Les processus de dépollution**

Quatre mécanismes majeurs d'élimination des polluants interviennent au sein des ouvrages de traitement des eaux de ruissellement: (1) l'adsorption à la surface des particules, (2) la précipitation sous la forme de composés inorganiques insolubles (principalement des carbonates, des sulfures et oxy/hydroydes métalliques), (3) la sédimentation des particules en suspension grâce au ralentissement des débits d'écoulement et (4) l'absorption et les changements dans le cycle biogéochimique induits par les plantes et les microorganismes (Figure 1-8). Tous ces mécanismes interviennent dans les trois compartiments – eau/sédiments/sol –et dépendent les uns des autres, rendant ainsi le processus global d'élimination des polluants au sein de ces ouvrages très complexe. Une schématisation des interactions existant entre ces différents mécanismes est présentée à la figure 1-8 pour le cas des polluants métalliques. L'importance relative de chacun de ces mécanismes dépend du pH, de la composition des eaux de ruissellement et de la nature du sol, de la présence ou non

d'espèces végétales et le cas échéant de la nature de ces espèces (Sheoran et Sheoran 2006). De manière générale les mécanismes d'élimination des polluants au sein des ouvrages de traitement des eaux de ruissellement peuvent être classés suivant trois grands groupes : les processus chimiques, physiques et biologiques.

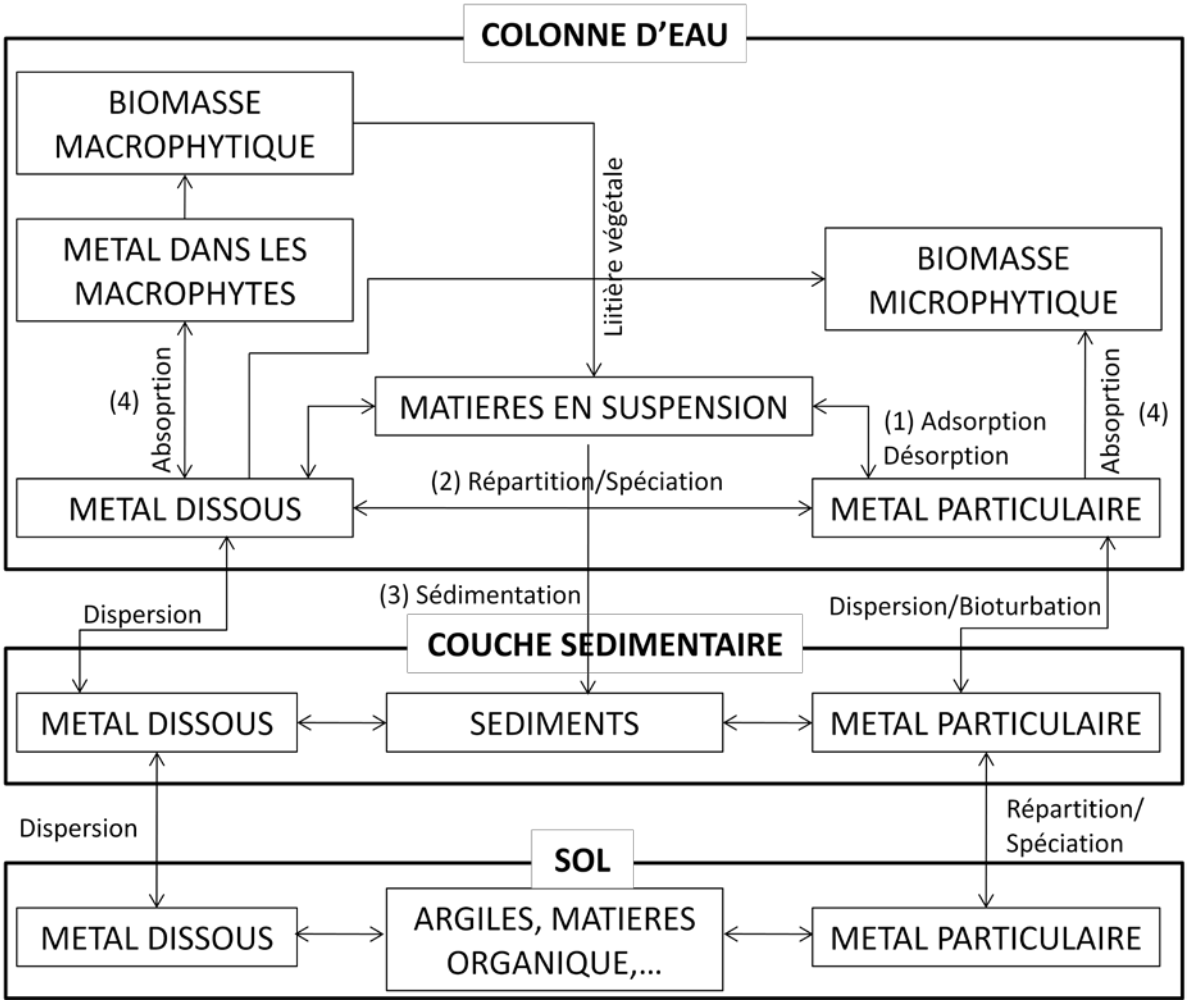


Figure 1-8 Processus chimiques, physiques et biologiques responsables de l'élimination des métaux dans les ouvrages de traitement des eaux de ruissellement (Adapté de Lung et Light, 1996)

1.3.4.1 ***Les processus chimiques.***

1.3.4.1.1 Hydrolyse et formation d'oxydes et d'hydroxydes

En solution aqueuse, les cations métalliques sont hydratés, c'est-à-dire qu'ils sont entourés d'un cortège de molécules d'eau habituellement au nombre de 4 ou 6 (Sigg et *al.*, 2000). Ce

nombre est appelé nombre de coordination. Pour un cation donné ce nombre varie en fonction du ligand mais aussi en fonction du nombre d'oxydation de l'élément considéré pour un ligand donné. Par exemple, le nombre de coordination de Cu(II) est 6 avec l'eau et 4 avec Cl^-. La déprotonation des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation a lieu lors de l'hydrolyse. Les cations métalliques se comportent donc comme des acides faibles. Par exemple pour Zn^{2+}, le nombre de molécules d'eau coordonnées est de 6. Il s'agit donc de $Zn(H2O)_6^{2+}$ que nous écrirons Zn2+. Les déprotonations successives de ce cation sont représentées par les réactions suivantes :

$Zn(H_2O)_6^{2+} \leftrightarrows Zn(H_2O)_5OH^+ + H^+$; K_1 $\qquad K_1 = \frac{[Zn(OH)^+][H^+]}{[Zn^{2+}]}$

et respectivement

$Zn(H_2O)_5^{+} \leftrightarrows Zn(H_2O)_4(OH)_2 + H^+$; K_2 $\qquad K_2 = \frac{[Zn(OH)^+][H^+]}{[Zn^{2+}]}$

on écrit $\beta_2 = K_1.K_2$, avec

$$\beta_2 = \frac{[Zn(OH)_2][H^+]}{[Zn^{2+}]}$$

etc.

Pour un hydroxyl-complexe m on a:

$$\beta_m = \frac{\left[Me(OH)_m^{(n-m)+}\right][H^+]^m}{[Me^{n+}]}$$

La dissociation d'un proton des différents cations est proportionnelle à la charge et inversement proportionnelle au rayon (répulsion électrostatique des protons). Les espèces ayant perdu un ou plusieurs protons peuvent également être considérées comme des complexes avec l'ion OH^- (hydroxy-complexes). Les cations possédant une valence élevée perdent en solution aqueuse plusieurs protons ou forme des oxy-complexes anioniques comme $Cr(VI)O_4^{2-}$. Aussi, la majorité des cations métalliques sont présents sous forme d'oxy-

et d'hydroxy-complexes dans le domaine de pH des eaux naturelles (7 – 9). Lorsque le seuil de précipitation est atteint ($[Me^{n+}][OH^-]_n \geq K_{s0}$), il se forme un hydroxyde métallique solide suivant l'équilibre de solubilité suivant :

$Me(OH)_{n(s)} \leftrightarrows Me^{n+}{}_{(aq)} + nOH^-{}_{(aq)}$ $\qquad K_{s0} = [Me^{n+}][OH^-]^n$

avec K_{s0} la constante de solubilité.

Formation de complexes avec des ligands minéraux et organiques en solution

De nombreux ligands sont présents dans les eaux de ruissellement. La complexation des ions métalliques avec d'autres ligands est en compétition avec l'hydrolyse. Les ligands minéraux sont par exemple les ions hydrogénocarbonates et carbonates (HCO_3^-, CO_3^{2-}), les ions chlorures Cl^-, les ions sulfates SO_4^{2-} et les ions sulfure S^{2-}. Par ailleurs, de nombreux ligands organiques sont également présents. Ils ont généralement comme origine les activités biologiques. Les acides organiques de faible taille comme les acides aminés, l'acide acétique, le phénol mais aussi les ligands macromoléculaires comme les protéines et les glucides en font partie. On retrouve également des ligands organiques d'origine anthropique tels que le NTA et l'EDTA. Les acides humiques et fulviques figurent parmi les ligands organiques qui jouent un rôle fondamental dans la régulation des métaux. Ils ont une structure macromoléculaire complexe et contiennent de nombreux groupes fonctionnels qui peuvent agir comme des ligands. Parmi ces groupes fonctionnels on distingue les groupes carboxyliques, les groupes OH phénoliques ainsi qu'en quantité moindre les ligands comportants N et S. Ces groupements fonctionnels ont des affinités différentes pour les ions métalliques qui correspondent en général à la série d'Irving-Williams : $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Un ion métallique M et un ligand L peuvent former des complexes ML_1, ML_2,….ML_n suivant l'équilibre de complexation suivant :

$M + nL \leftrightarrows MLn$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

avec β_n la constante de complexation.

Afin de simplifier l'écriture, les charges des ions métalliques et des ligands ne sont pas indiquées ici.

1.3.4.1.2 Formation de complexes à la surface de particules

Nous n'avons considéré jusqu'ici que la formation de complexes d'ions métalliques avec des ligands présents en solution. La formation de complexes à la surface des particules joue un rôle également significatif puisqu'elle conduit à la fixation des ions métalliques sur une phase solide (Sigg et *al*., 2000). Les interactions existant à l'interface solide – eau se regroupent sous le terme de « sorption » et désignent tous les processus à l'interface conduisant à un changement de phases du soluté. Ces interactions sont :

– <u>la formation de liaisons chimiques de coordination</u>

Les sites de surface forment des liaisons similaires à celles existant en solution (Sigg et *al*., 2000). Il est possible de comparer par exemple les réactions suivantes :

en solution : $RCOOH + Cu^{2+} \leftrightarrows RCOOCu^{+} + H^{+}$

et

sur une surface : $\equiv S–OH + Cu^{2+} \leftrightarrows \equiv S–OCu^{+} + H^{+}$

où ≡S –OH représente un site de surface. La complexation à la surface correspond à la complexation en solution. Les ligands déprotonés $RCOO^{-}$ en solution et ≡S–O- à la surface se comportent comme des bases de Lewis (Figure 1-9).

– <u>les interactions électrostatiques et autres</u>

Exprimé de manière simplifiée, on peut dire que les forces chimiques agissent à courtes distances et les forces électrostatiques à plus grandes distances (Figure1-9). Il existe aussi d'autres forces principalement de nature électrique qui se manifeste dans les molécules à caractère dipolaire. L'énergie résultant des interactions dipôle-dipôle est appelé énergie d'orientation.

Les forces de dispersion, les forces de London-Van der Waals possèdent des énergies d'interaction d'environ 10 à 40 $kJ.mol^{-1}$, qui sont petites par rapport aux interactions électrostatiques ou aux liaisons covalentes (>> 10 $kJ.mol^{-1}$). On peut concevoir de manière

simplifiée que ces forces dépendent de l'oscillation des charges des molécules, lesquelles induisent des dipôles synchronisés qui s'attirent mutuellement.

Les liaisons hydrogènes quant à elles permettent de maintenir ensemble deux molécules polaires en liant deux nuages de doublets d'électrons. L'énergie d'interaction des liaisons hydrogène est de 10 à 40 kJ.mol^{-1}.

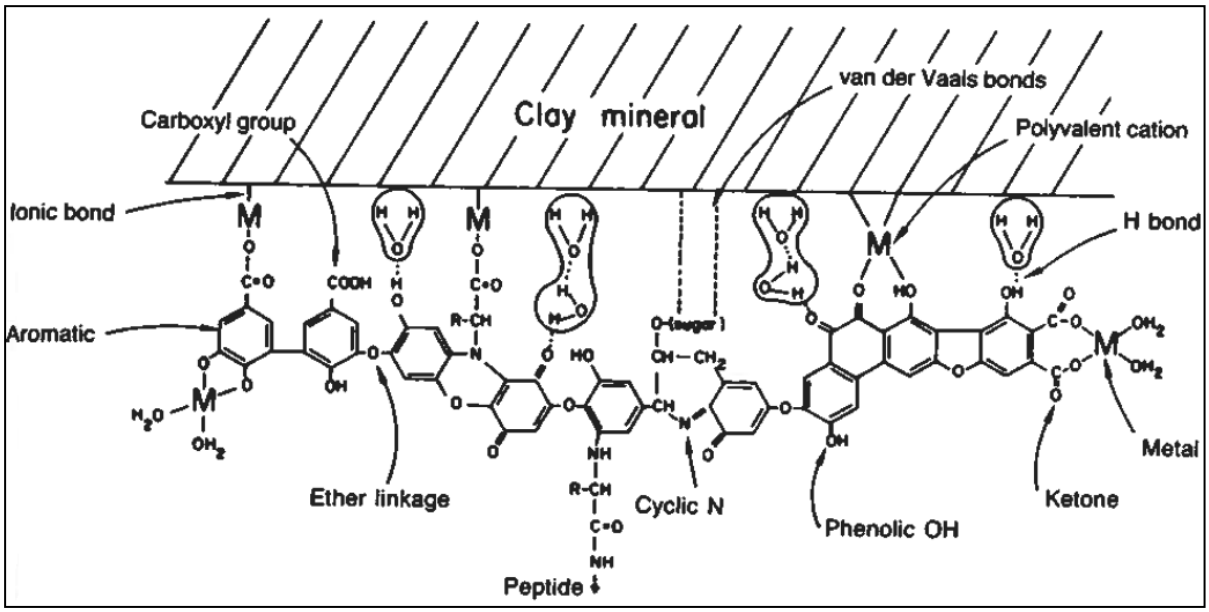


Figure 1-9 Représentation schématique d'un complexe substances-humiques-argiles (Paul et Clark, 1989)

– <u>la sorption hydrophobe</u>

Les composés hydrophobes tels que les hydrocarbures sont facilement solubles dans certains solvants non polaires mais difficilement solubles dans l'eau (Sigg et *al*., 2000). De telles substances ont tendance à maintenir le contact le plus faible possible avec l'eau et à rechercher des environnements non polaires, par exemple sur une surface ou dans une particule organique. Pour diminuer le contact avec l'eau, ces molécules s'accumulent à la surface de la phase aqueuse ou d'un solide ou s'associent entre elles pour construire des micelles. On parle de liaisons hydrophobes.

1.3.4.2 ***Les processus physiques***

1.3.4.2.1 La sédimentation

La sédimentation est l'ensemble des processus physiques par lesquels les particules en suspension cessent de se déplacer et se déposent pour former des sédiments. L'efficacité

d'élimination des particules en suspension est proportionnelle à la longueur de l'ouvrage de traitement considéré (Johnston, 1993) et à la vitesse de décantation de celles-ci. Dans des conditions simplifiées (particules sphériques, régime laminaire) la vitesse de décantation est donnée par la loi de Stokes :

$$v_s = \frac{g}{18} \times \frac{\rho_s - \rho}{\eta} \times d^2$$

où

g = accélération de la pesanteur (9,81 x 10^2 $cm.s^{-2}$)

ρ_s et ρ = masse volumique de la particule et de l'eau ($g.cm^{-3}$)

η = viscosité dynamique (à 20°C, η = 0,01 $g.cm^{-1}.s^{-1}$)

d = diamètre de la particule (cm)

Dans le cas des particules de taille colloïdale (d = 10^{-9} – 10^{-5} m) (figure 1-10) la décantation est très lente. Par exemple pour des particules (ρ_s = 3 $g.cm^{-3}$) ayant un diamètre de 10 µm, la vitesse de décantation n'est que d'environ 10^{-2} $cm.s^{-1}$. Les colloïdes ne seront éliminés par décantation que si leur diamètre augmente par agrégation. En effet la vitesse de décantation est proportionnelle au carré du diamètre.

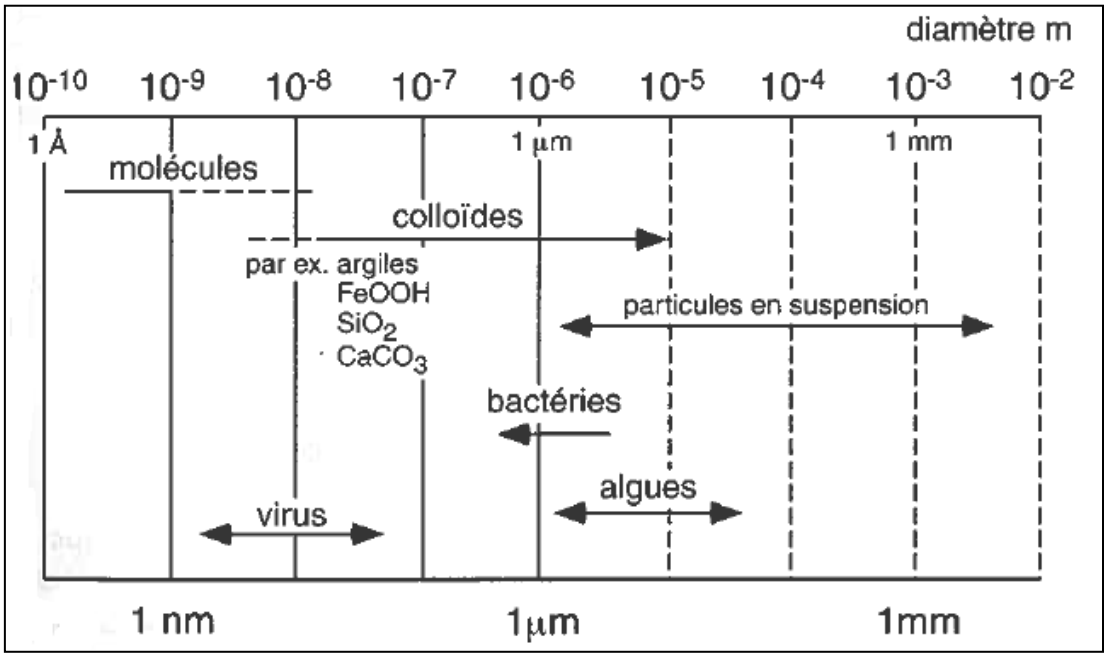


Figure 1-10 Spectre de taille des particules dans les eaux naturelles (Sigg et *al.*, 2000)

La floculation conduit à l'aggrégation des particules en flocs plus grands et décantables. Les matières en suspension dans les eaux naturelles possèdent généralement une charge électrique globale négative dans les domaines de pH couramment rencontrés. En traitement de l'eau, les particules colloïdales sont généralement déstabilisées en ajoutant des floculants qui s'adsorbent sur les surfaces et réduisent ainsi la charge électrique de surface.

L'aluminium et le fer trivalent sont les floculants les plus utilisés. Les sels de fer et d'aluminium ajoutés dans l'eau à des pH compris entre 7 et 9 s'hydrolysent en formant des hydroxy-complexes et des espèces polymères $Me_x(OH)_y^{n+}$. Ces hydroxy-complexes sont des produits intermédiaires métastables de la formation des hydroxydes de fer et d'aluminium peu solubles. Ils possèdent une charge électrique positive à pH < 8. Ils sont adsorbés spécifiquement à cause de leur poids moléculaire élevé (x > 5), changent la charge spécifique des particules en suspension et diminuent les forces de répulsion de celles-ci permettant ainsi leur agrégation en flocs décantables. Selon Matagi *et al.* (1998), la floculation dépend du pH, de la concentration en matières en suspension et de la force ionique élevés.

Bien que décrits ici dans le cadre des procédés de traitement des eaux, les mêmes processus peuvent vraisemblablement intervenir dans la floculation naturelle au sein des ouvrages de gestion et de traitement des eaux de ruissellement.

Les produits de l'hydrolyse du fer et de l'aluminium utilisés pour la floculation sont des floculants minéraux. Des polymères organiques naturels comme des polysaccharides et des protéines ou bien des polymères synthétiques (Figure 1-11) se fixent également sur les surfaces des solides. Les différents segments des polymères contribuent à l'adsorption. Les macromolécules sont fortement adsorbées à cause des nombreux segments même si l'enthalpie libre d'adsorption d'un segment individuel est faible. La sorption est renforcée par les interactions de Van der Waals et les effets hydrophobes des groupes CH_2 à proximité. L'enthalpie libre des interactions des segments avec la surface peut être supérieure à celle des interactions électrostatiques. De ce fait, des polymères anioniques peuvent se fixer sur des surfaces chargées négativement.

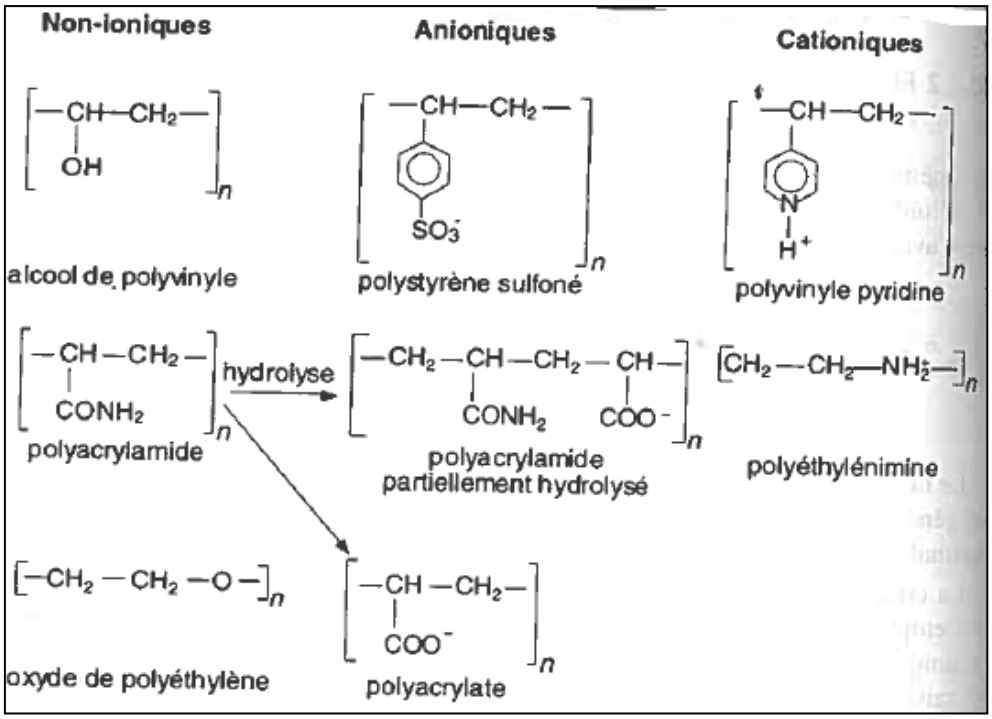


Figure 1-11 Polymères organiques naturels ou synthétiques utilisés pour la floculation (Sigg et *al.*, 2000)

Les particules s'agglomèrent par liaisons interparticulaires formées par les polymères. Les exopolymères sécrétés lors du métabolisme microbien sont des polymères organiques naturels qui vont jouer un rôle important dans la floculation naturelle, l'adhésion des microorganismes sur les surfaces et la floculation biologique.

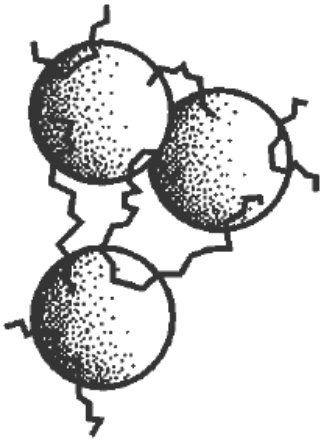


Figure 1-12 Floculation des particules en suspension par des polymères (Sigg et *al.*, 2000)

1.3.4.2.2 La filtration

L'utilisation des revêtements poreux en enrobés drainants permet d'améliorer la sécurité et le confort sur les voies de circulation. Certaines études ont montré que les enrobés drainants

pouvaient jouer un rôle dans la réduction des charges polluantes rejetées au milieu en particulier les matières en suspension, du fait d'un effet de filtration des eaux de ruissellement (Stotz et Krauth, 1994 ; Berbee et *al*., 1999). Une étude menée par Legret (2001) sur l'influence du type de revêtement sur la qualité des eaux a montré un abattement supérieur à 70 % des matières en suspension et des hydrocarbures totaux. Rappelons que selon (Hwang et *al*., 2006) ces derniers sont majoritairement associés à la fraction particulaire des eaux de ruissellement. L'infiltration des eaux dans certains ouvrages de traitement des eaux de ruissellement conduit également à une filtration des particules, le milieu filtrant étant dans ce cas la matrice de sol.

Au cours de la filtration, les particules en transport entrent en contact avec les grains du filtre ou bien avec des matières déjà déposées sur le filtre et se fixent (Figure 1-13). Il en résulte une agglomération des particules sur les grains du filtre ou sur ces matériaux déposés. Un tel filtre ne se comporte pas donc uniquement comme un tamis. Des particules de taille plus petite que le diamètre des pores du filtre peuvent également être éliminées. Le transport des particules à la surface des grains du filtre est fonction de différents paramètres physiques comme le matériau filtrant, la taille des grains, la porosité, l'épaisseur du lit filtrant, la vitesse de filtration et la viscosité. La concentration, la taille et la densité des matières en suspension jouent aussi un rôle. Différentes description cinétiques de la filtration sont proposées (Sigg et *al*., 2000).

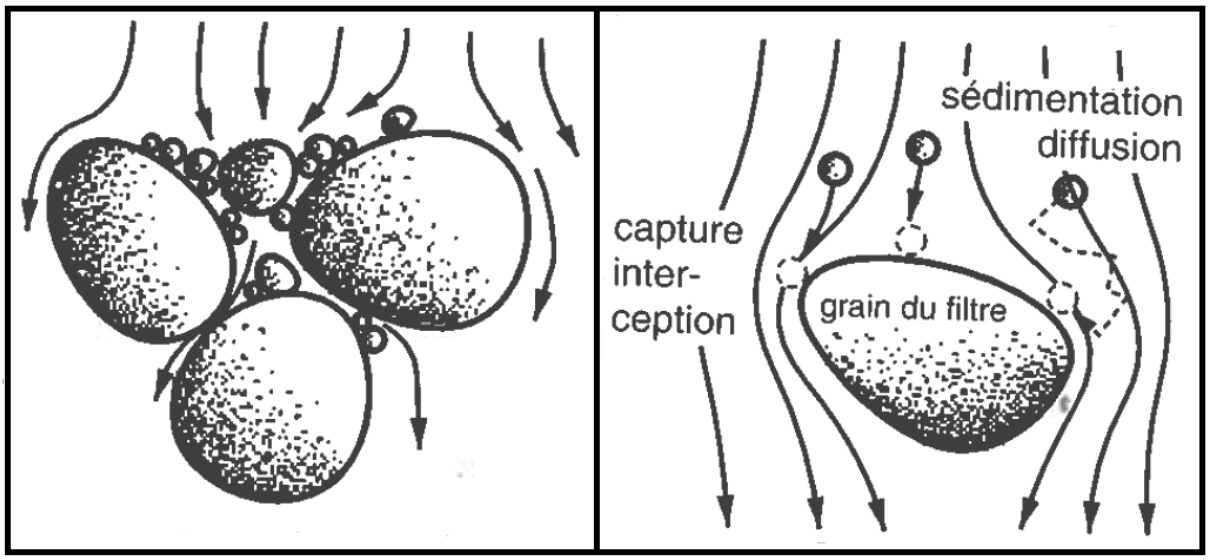


Figure 1-13 Les Différentes étapes de transport des particules lors de la filtration

Les petites particules (d < 1 µm) sont transportées principalement par diffusion vers les grains du filtre, alors que les particules plus grandes le sont par sédimentation ou par capture par l'inertie des particules. L'efficacité de la filtration dépend du diamètre des particules qui affecte la fréquence des contacts entre particules et grains du filtre.

1.3.4.3 *Les processus biologiques*

1.3.4.3.1 Rôle des microorganismes

Les microorganismes catalysent de nombreux processus d'oxydoréduction. Ils utilisent une partie de l'enthalpie libre de ces réactions pour croître et se multiplier. Une schématisation des différents processus d'oxydoréduction catalysés par les microorganismes est présentée sur la figure 1-14.

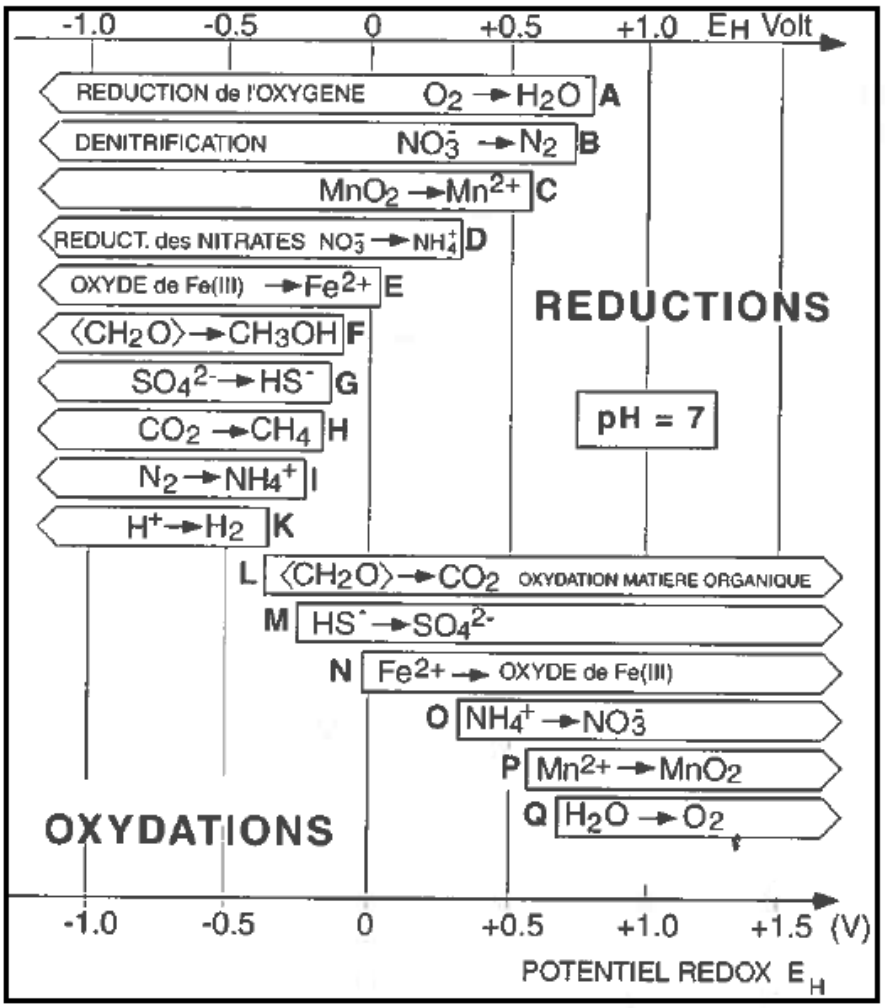


Figure 1-14 Domaines de p_ε et de potentiel d'oxydoréduction valables à pH = 7 pour des réactions catalysées par les microorganismes(Sigg et *al.*, 2000)

Ces processus incluent entre autres :

- la fixation de l'azote diatomique N2 : (I+L)
- la consommation d'oxygène : (A+L)
- la nitrification : (A+O)
- la dénitrification : (B+L)
- la réduction des oxydes de manganèse : (C+L)
- la réduction des nitrates en ammonium NH^{4+} : (D+L)
- la réduction des hydroxydes de fer (E+L)
- la fermentation (par exemple la fermentation alcoolique) : (F+L)
- la fermentation méthanique : (H+L)

Les microorganismes peuvent produire de l'énergie nécessaire à leur métabolisme par le couplage de l'oxydation de substances organiques telles que des acides organiques, des alcools, des composés aromatiques et la réduction de composés métalliques (Fe(III), Mn(IV),…). Ce mode de respiration est rencontré exclusivement dans des conditions d'anaérobiose (Figure 1-14). La réduction anaérobie du fer et du manganèse conduit à l'accumulation extracellulaire des espèces Fe(II) et Mn(II).

Il existe également des processus d'interactions des microrganismes avec les métaux présent dans l'environnement. Les métaux sont directement et/ou indirectement impliqués dans la croissance des microorganismes. Certains éléments métalliques tels que K, Na, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, sont essentiels au métabolisme cellulaire. En effet, certains d'entre eux participent à l'équilibre physico-chimique de la cellule ou encore sont nécessaires à la formation d'enzymes ou de coenzymes. D'autres, tels que l'aluminium, l'argent, le cadmium ou le plomb n'ont pas de rôle biologique connu. Certains d'entre eux peuvent s'avérer toxiques à forte concentration ou suite à un changement d'environnement (pH, potentiel rédox, composition ionique du milieu…).

Les processus d'interactions entre les micro-organismes et les métaux ont déjà fait l'objet de nombreux travaux (Beveridge et Doyle, 1989; Poole et Gadd, 1989; Volesky, 1990; Macaskie, 1991; Laborda *et al.* 1995; Ehrlich, 1997). Gadd (1992) souligne la multiplicité, mais aussi la complexité des interactions mises en jeu, fortement influencées par divers facteurs microbiologiques et chimiques. La fixation des métaux a été observée en association

avec les différentes parties des cellules (paroi cellulaire, membrane cytoplasmique, produits extracellulaires…). Ces processus d'interactions ont été répertoriés par Gadd et White (1993) et sont présentés sur la figure 1-15.

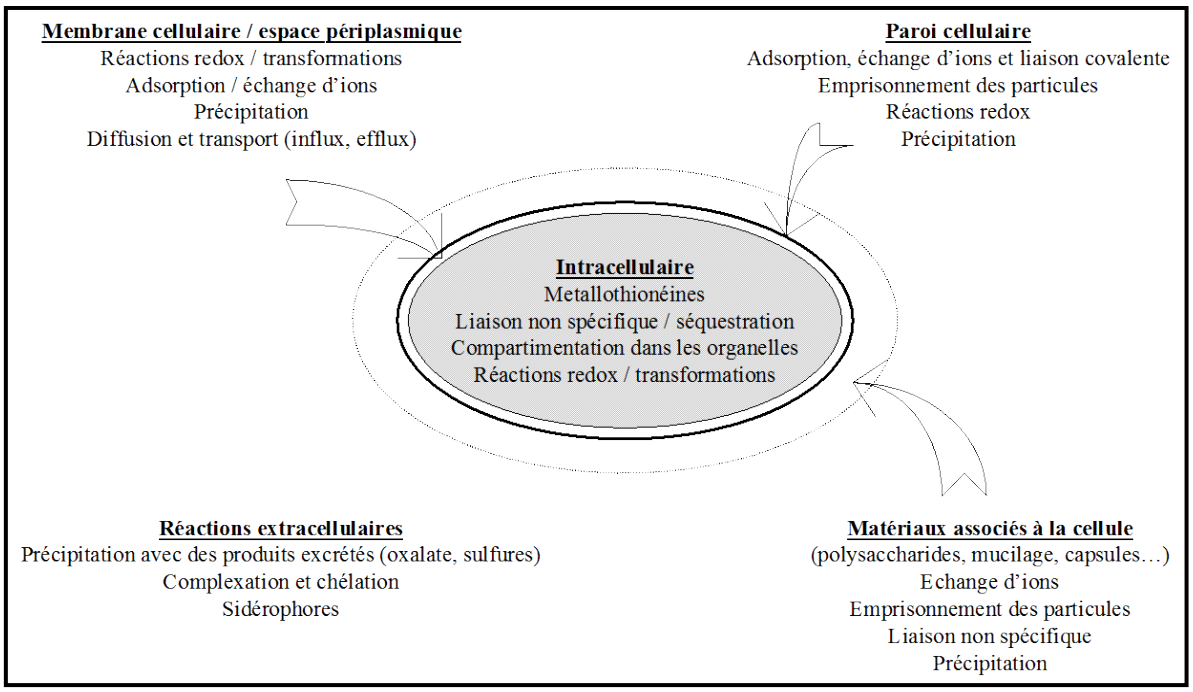


Figure 1-15 Les processus microbiens contribuant au prélèvement et à la détoxification des métaux lourds (adapté de Gadd et White, 1993)

Des métaux toxiques présents dans l'environnement cellulaire peuvent constituer un danger pour les micro-organismes. Ces derniers utilisent divers types de mécanismes de résistance face à cette menace potentielle (Wood et Wang, 1985; Silver *et al*., 1989). Les principaux processus de résistance utilisés par les micro-organismes en présence de métaux toxiques dans leur milieu peuvent avoir lieu sous l'action de diverses enzymes, par méthylation, par précipitation extracellulaire, ou par d'autres mécanismes tels que l'expulsion ou la séquestration des métaux.

– L'action de diverses enzymes

Les micro-organismes peuvent convertir grâce à des enzymes de type oxydase et réductase, la forme ionique la plus toxique du métal en une forme moins toxique. Des enzymes d'alkylation et des désalkylation-lyases interviennent pour ajouter ou enlever des groupements de composés organométalliques. La réduction et la désalkylation sont les

principaux mécanismes de résistance aux composés minéraux et organiques du mercure. En 1972, Furukawa et Tonomura ont décrit la réduction du mercure Hg^{2+} en Hg^0 par une déhydrogénase du cytoplasme.

- La volatilisation

Les métalloïdes peuvent également être transformés sous forme de dérivés méthylés. Ce processus est appelé volatilisation car il permet aux micro-organismes de former par méthylation des composés volatiles à partir des métaux toxiques initialement présents dans leur environnement. Le plus connu des exemples est la méthylation du mercure, où l'ion mercure, Hg (II), est converti en composés volatilisables tels que le diméthylmercure (Ogale et Deobagkar, 1988). Les formes de l'arsenic : AsO_4^{3-}, AsO_2^- et l'acide méthylarsenique peuvent être transformées en triméthylarsine. D'autres métaux, comme le sélénium, l'étain et le tellurium, sont aussi sujets à la volatilisation par des bactéries et des champignons (Gadd, 1993).

- La précipitation extracellualire liée au métabolisme

Elle a lieu quand les micro-organismes produisent et excrétent des métabolites qui conduisent à une précipitation des métaux. La bioprécipitation du cadmium par *P. aeruginosa* en est un exemple précis (Wang *et al*., 1997). La nature exacte des précipités formés n'a pas été établie par ces auteurs. La production d'H_2S par les bactéries sulfato-réductrices (*Desulfovibrio* ou *Desulfotomaculum*) en est un autre exemple. En anaérobiose, ces bactéries produisent diverses espèces de sulfides (H_2S, HS^- et S^{2-}) à partir de sulfates (Hao et *al*., 1996). La réaction simplifiée est la suivante :

$$SO_4^{2-} + \text{matière organique} \rightarrow HS^- + H_2O + HCO_3^-$$

A l'inverse des sulfates, les sulfides présentent une réactivité chimique très élevée. Ils peuvent donc réagir très vite avec les métaux solubles pour former des dépots minéraux insolubles du type CuS (covellite) et ZnS (sphalérite) (Gadd et Griffiths, 1978). En présence de plomb et de cadmium, *Klebsiella aerogenes* utilise la bioprécipitation comme moyen de détoxification de son milieu environnant en formant PbS et CdS (Aiking et *al.*, 1982, 1985). Les produits de solubilité de ces sulfures métalliques sont très faibles, avec des valeurs de $4{,}0.10^{-38}$ pour CuS, $4{,}5.10^{-24}$ pour ZnS, $1{,}0.10^{-29}$ pour PbS et $1{,}4.10^{-28}$ pour CdS (Ehrlich, 1996). Selon (García et

al., 2001) les conditions optimales pour le développement des bactéries sulfato-réductrices sont des potentiels rédox inférieurs à -100mV et des valeurs de pH supérieures à 5.5.

- L'accumulation intracellulaire

Les cellules microbiennes peuvent accumuler de manière intracellualire des métaux essentiels, comme le calcium, le potassium, le sodium, le fer et le magnésium, et des métaux non métabolites (Cd, Co...). L'accumulation intracellulaire peut être une fonction énergie-dépendante demandant une respiration active des cellules. Cette fixation active nécessite des systèmes de transport spécifique tels que les canaux ioniques, qui peuvent être empruntés par des métaux toxiques. Ainsi les chromates peuvent entrer à l'intérieur de la cellule de *Pseudomonas fluorescens* par le système de transport actif des sulfates (Ohtake et *al*,. 1987).

L'accumulation par des complexants extracellulaires

Certains microorganismes synthétisent et excrètent des agents complexants dans leur environnement qui vont intéragir avec les métaux. Les sidérophores sont des molécules de faible poids moléculaire (<1000 daltons) qui possèdent des groupements fonctionnels de type catéchol ou hydroxamique, et qui forment des chélates spécifiques avec le fer. Ces agents chélateurs peuvent être synthétisés par des bactéries aérobies et anaérobies facultatives et par des champignons en réponse à une carence en fer biodisponible du milieu (Neilands, 1989). Ils facilitent l'entrée du fer dans les cellules. Ils présentent des constantes de stabilité élevées pour les ions ferriques Fe^{3+}, de l'ordre de 10^{28} M^{-3} dans le cas du complexe [Fe^{3+}-(acide hydroxamique)$_3$] et seulement de 10^{9} M^{-3} dans le cas des ions Fe^{2+} (Azelvandre, 1993). Un sidérophore microbien, ou un sidérophore synthétique, peut être traité chimiquement pour produire un agent chélateur qui peut aller fixer sélectivement des métaux en solution. La capture par des sidérophores modifiés de cadmium, de chrome, de cuivre, de plomb, de mercure, de zinc, de cobalt, de fer a largement été étudiée (Brainar *et al*., 1992; Hernlem et *al*., 1999). D'autres types d'agent complexant peuvent être excrétés par les cellules microbiennes, tels que l'acide oxalique et l'acide citrique. Ces derniers sont produits par des champignons et peuvent aussi influencer la mobilité des métaux du milieu (Bosshard et *al*., 1996).

1.3.4.3.2 Rôle des plantes

La végétalisation des ouvrages d'infiltration est préconisée par différents guides de conception des systèmes alternatifs de traitement des eaux de ruissellement d'origine pluviale

(Metropolitan-council 2001; GVRD 2005). En effet, les végétaux peuvent participer à la dépollution des eaux de ruissellement en intervenant soit directement par absorption dans la plante des polluants et/ou par adsorption sur les racines ; soit indirectement en intervenant sur les différents processus permettant la rétention et la dégradation des polluants (Wong et al. 1998). Cependant, pour jouer un rôle dans la dépollution des eaux de ruissellement ou dans la stabilisation des polluants dans les sols, les plantes doivent avoir les qualités suivantes (Tanner 1996) :

- être acceptables écologiquement, c'est-à-dire ne doivent pas constituer un risque pour les autres espèces végétales (maladies ou invasion de l'écosystème naturel),
- être résistantes aux conditions climatiques, insectes ou maladies,
- être tolérantes vis-à-vis de fortes concentrations en polluants (lorsque les apports le justifient, par exemple lors d'une pollution accidentelle),
- être résistantes aux alternances assèchement/mise en eau,
- être capables de s'établir et de croître rapidement,
- avoir une capacité d'élimination des polluants élevée soit directement par assimilation et stockage, soit indirectement en favorisant les transformations microbiennes.

La tolérance vis-à-vis de fortes concentrations en polluants ne constitue pas forcément un paramètre pertinent. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les concentrations en polluants dans les eaux de ruissellement peuvent s'avérer faibles sur certains sites.

Les processus d'absorption et d'adsorption des polluants par les plantes

Les végétaux peuvent intervenir directement dans le traitement des eaux de ruissellement soit par absorption directe des polluants et stockage dans les racines et dans les parties aériennes (phytoextraction), soit par adsorption et/ou précipitation à la surface des racines (rhizofiltration). En particulier, les métaux lourds sont concernés par les phénomènes d'absorption par les plantes car des éléments comme Zn et Cu font partie des éléments essentiels au métabolisme des plantes. Cependant, à des concentrations élevées, ces oligoéléments peuvent être toxiques. D'autres éléments comme Pb et Cd n'ont pas de rôle biologique connu et peuvent être très toxiques même à de très faibles concentrations. C'est pourquoi, l'hyperaccumulation des métaux dans les parties aériennes sans effet toxique notable est un phénomène rare chez les plantes. Selon Miler et Kochian (2008) des plantes hyperaccumulatrices de métaux sont des plantes capables d'accumuler des concentrations

métalliques dans leurs parties aériennes qui sont 100 fois plus élevées que des plantes dites non accumulatrices. Baker et Brooks (1989) définissent des hyperaccumulateurs de Co, Cu, Cr, Pb et Ni, des plantes contenant 1000 µg/g de matière sèche de l'un de ces éléments soit 0,1 %. Dans le cas du manganèse et du zinc ce critère est rapporté à 10 000 µg/g de matière sèche soit 1%. L'hyperaccumulation des métaux est un phénomène qui a été observé chez *Thlaspi caerulescens* (tabouret bleuâtre) et *Arabidopsis halleri.*(harabette de Haller). Ces deux espèces sont capables d'accumuler de grandes quantités de zinc mais également de cadmium et de nickel. Cependant, leur capacité d'extraction est limitée par la quantité de métal disponible dans la solution du sol c'est-à-dire par la fraction métallique échangeable présente dans le sol.

Certaines espèces végétales sont capables d'absorber des polluants organiques, de les métaboliser dans leurs tissus et de les décomposer en composés moins toxiques ou non toxiques. Cependant, ce processus est assez marginal par rapport aux phénomènes de dégradation par les microorganismes du sol et concerne principalement les composés organiques moyennement hydrophobes dont le log K_{ow} est compris entre 0.5 et 3, tels que les pesticides (Stottmeister et *al*., 2003).

Les systèmes racinaires des plantes secrètent parfois en grande quantité des exsudats organiques de faible poids moléculaire qui vont participer à la rétention des métaux. Parmi ces exsudats racinaires, les acides organiques sont les plus abondants et les plus réactifs vis-à-vis des métaux (Bon-Jun *et al.,* 2010). Ces substances induisent des interactions de type dissolution, chélation, oxydation et réduction rendant les métaux associés aux particules plus accessibles aux plantes (Xu *et al.,* 2007). Sunghyun *et al.,* (2010) ont montré que des plants d'*Echinochlora crus-galli* (panic des marais) cultivées en présence d'exsudats racinaires provenant de *Belamcanda chinensis* accumulent deux à quatre fois plus de métal (Cd, Cu et Pb) que des plants cultivés en absence d'exsudats.

La capacité d'une plante à accumuler des polluants à partir de son environnement peut s'évaluer au travers de deux facteurs qui sont le facteur de bioconcentration FBC et le facteur de translocation FT. Le facteur de bioconcentration traduit la capacité d'une espèce végétale à accumuler dans ses tissus (généralement les racines) un polluant à partir du sol. Le Facteur de translocation traduit la capacité d'une espèce végétale à transférer un polluant de ses racines

vers ses parties aériennes (tige, feuilles,…). Pour un polluant donné, ces deux facteurs sont définis comme suit :

$$FT = \frac{Concentration\ dans\ les\ parties\ aériennes\ (\mu/g)}{Concentration\ dans\ les\ racines\ (\mu g/g)}$$

$$FBC = \frac{Concentration\ dans\ les\ racines\ (\mu g/g)}{Concentration\ dans\ le\ sol\ (\mu/g)}$$

De manière générale, la plupart des espèces végétales tolérantes adoptent une stratégie d'exclusion comme l'accumulation des métaux dans les racines. C'est le cas par exemple des macrophytes telles que *Phragmites australis* (roseau commum) et *Typha latifolia* (massette-quenouille) utilisées dans les zones humides ou dans les filtres à sables. Peverly et al. (1995) ont observé pour *Phragmites australis* plantés sur des lits d'infiltration recevant des eaux usées, des teneurs en Zn, Cu, Pb et Cd dans les racines supérieures à celles analysées dans les parties aériennes (respectivement 46,3 ; 63, 5 ; 12,2 ; 0,25 µg/g de matière sèche dans les racines et 16.6, 2.88, 0.09, 0.05 µg/g de matière sèche dans les parties aériennes). D'autres exemples tirés de Samecka-Cymerman et Kempers (2001) et de Khan *et al.* (2009) montrant l'accumulation préférentielle des métaux dans les racines des plantes comparées aux parties aériennes sont présentés dans le tableau 1-12.

Tableau 1-12 Concentrations métalliques (µg/g) mesurées dans les parties aériennes et les racines de plusieurs plantes

	Pb		**Cd**		**Ni**		**Cr**		**Cu**	
	PA	R	PA	R	PA	R	PA	R	PA	R
T. latifolia[a]	2,8	6,2	1,6	3,6	4	7,6	0,5	1,9	2,7	5,1
S. cypernius[a]	2,7	5,3	0,9	2,3	2,6	5,3	0,7	2,1	1,9	4,7
C. aquatilis[a]	3	6,2	2,0	4,9	2,1	4,5	0,6	1,5	2,3	5,6
J.effusus[b]	15,2	-	3,2	-	3,7	-	3,8	-	8,2	-
C. remota[b]	26,8	-	2,3	-	13,0	-	7,0	-	19,8	-
T. angustifolia[b]	6,0	-	0,5	-	1,1	-	3,4	-	6,1	-

PA = Parties aériennes, R = Racines
a : Khan et al. (2009)
b : Samecka-Cymerman et Kempers (2001)

Bien que les données bibliographiques sur les capacités d'accumulation des métaux par les plantes soient nombreuses, il est très difficile de pouvoir identifier une capacité maximale

d’accumulation à partir de toutes ces données compte tenu de la complexité des paramètres influents : espèce végétale considérée, niveau de contamination du site étudié, spéciation du métal considéré, organe de la plante ciblé,…).

Les métaux sont accumulés préférentiellement à la surface des racines par précipitation et/ou adsorption par les oxyhydroxydes de Fe dont la présence est favorisée par l'oxygène diffusant par les racines, tandis que les teneurs à l’intérieur des racines sont beaucoup plus faibles. Les teneurs métalliques mesurées dans les plantes généralement retrouvées dans les ouvrages d’infiltration des eaux de ruissellement telles que *Phragmites australis, Typha latifolia* ou encore *Juncus effusus* sont 1000 fois plus faibles que les teneurs mesurées dans des plantes hyper-accumulatrices telles que *Thlaspi caerulescens.* Cependant, ces plantes qui ne sont pas considérées comme des espèces hyperaccumulatrices, sont des espèces caractérisées par une croissance rapide, en particulier *Phragmites australis* et *Typha latifolia,* et présentent une grande résistance aux cycles d’assèchement/mise en eau. Elles sont également capables de supporter de longues périodes de sécheresse (Kercher et Zedler, 2004) rendant leur utilisation dans les ouvrages d’infiltration possible.

Les processus favorisant la dégradation des polluants organiques

Des études ont montré que la présence de végétaux entraîne le plus souvent une stimulation des processus de dégradation des polluants organiques grâce à la sécrétion des exsudats racinaires servant de source d’énergie à l’activité des microorganismes (Binet *et al*., 2000; Corgié *et al*., 2003; Kirk *et al.,* 2005). Cette stimulation est réalisée à travers différents processus : 1) l’amélioration des propriétés physiques et chimiques du sol, 2) l’augmentation de l’activité microbienne du sol et 3) la facilitation du contact entre les microorganismes associés aux racines et les polluants.

De même que l’apport d’amendements organiques peut augmenter l’activité des microorganismes (Benoit *et al.,* 1999), les systèmes racinaires des plantes sécrètent parfois en grande quantité des exsudats racinaires de faible poids moléculaire facilement disponibles pour les microorganismes (Davis *et al*., 2002). Les racines des végétaux constituent ainsi un support pour le développement des microorganismes et la formation de biofilms (figure 1-16).

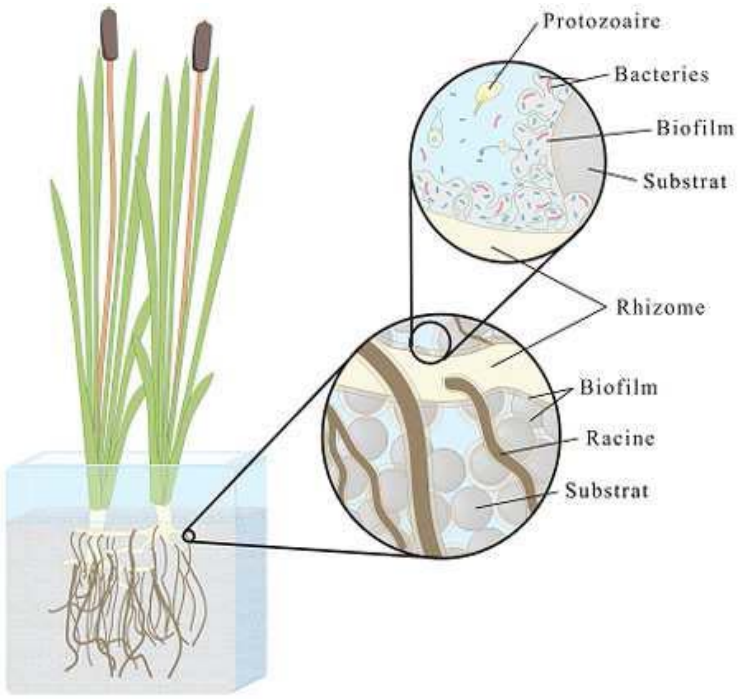


Figure 1-16 La vie biologique au voisinage des rhizomes et des racines de *Typha latifolia* (Gagnon, 2005)

De plus, les systèmes racinaires peuvent augmenter l'aération ainsi que l'humidité du sol, favorisant ainsi l'activité des microorganismes (Yoshitomi and Shann, 2001). En effet, les racines de la plupart des plantes libèrent de l'oxygène, en quantité variable selon l'espèce végétale ce qui va modifier les conditions redox de la rhizosphère. Par exemple, les racines de l'espèce *Typha latifolia* libèrent une grande quantité d'oxygène (5-12 g O_2/m^2 de sol /jour) ainsi que celles de *Phragmites australis*, ce qui favorise la dégradation en conditions aérobies des polluants organiques (Stottmeister *et al.*, 2003). Cependant, l'oxygénation liée aux plantes varie suivant les saisons et le cycle végétatif : en hiver, les parties aériennes des espèces végétales telles que *Phragmite australis* se flétrissent, l'oxygénation due aux plantes deviendrait alors pratiquement nulle.

L'impact des plantes sur la dégradation des polluants organiques dépendra en grande partie de l'architecture des racines. Les plantes peuvent être classées en deux catégories en fonction de l'architecture de leur système racinaire : 1) les plantes avec une racine centrale pivotante qui pénètre en profondeur dans le sol et d'où partent des racines latérales et 2) les plantes avec un système racinaire fibreux (dit fasciculé) possédant un très grand nombre de fines racines. Le système racinaire fibreux possède une plus grande surface de contact avec le sol ce qui entraîne une meilleure distribution des exsudats organiques et de l'oxygène dans le sol et une

plus grande surface de sol en contact avec les microorganismes qui sont associés à ce type de système racinaire (Aprill et Sims, 1990). De nombreuses graminées de type raygrass (*Lolium perenne*) ou légumineuses de type luzerne (*Medicago sativa*) possèdent ce type de système racinaire et ont montré de bonnes performances dans l'amélioration de la dégradation des polluants organiques (Aprill et Sims, 1990; Binet *et al*., 2000; Kirk *et al*,. 2005). De plus, les légumineuses fixent l'azote du sol en présence de bactéries de type *Rhizobium*, fertilisant ainsi le sol. Dubourguier *et al*., (2001) conseillent de végétaliser les sols contaminés par un mélange de graminées et de légumineuses. Par ailleurs, *Phragmites australis* et *Typha latifolia* possèdent également un système racinaire très développé, pouvant atteindre une profondeur de 60 cm (Tanner, 1996), qui permet une meilleure distribution des exsudats organiques, de l'oxygène et des microorganismes associés aux racines dans le sol.

Le développement des racines dans les sols peut également augmenter la porosité du sol, favorisant ainsi l'infiltration de l'eau. Cependant, les systèmes racinaires comportant une racine centrale pivotante peuvent avoir des conséquences néfastes sur la structure des sols en favorisant la formation de chemins d'écoulements préférentiels. Par conséquent, les plantes avec un système racinaire fibreux semblent les plus adaptées aux systèmes d'infiltration.

Quelques études montrent que la dégradation accrue des micropolluants organiques en présence de végétaux est liée à une augmentation du nombre de microorganismes dans la rhizosphère plutôt qu'à une spécialisation pour un polluant donné de la communauté microbienne (Corgié *et al*., 2003). Peu de travaux ont été réalisés pour déterminer les plantes qui pourraient fournir les conditions optimales pour la dégradation de polluants particuliers. Les rares études disponibles montrent que les espèces végétales les plus performantes sont surtout celles qui sont le plus adaptées aux caractéristiques physicochimiques et climatiques ambiantes (Davis *et al*., 2002).

Certains auteurs (Esser *et al.*, 2004 ; Headley, 2007 ; Revitt *et al.*, 2004; Terzakis *et al.*, 2008) ont su tirer profit de l'aptitude des plantes à bioaccumuler des polluants métalliques à partir de leur environnement, en mettant en œuvre des dispositifs de traitement connus sous le nom de « marais artificiels » pour traiter les eaux de ruissellement routier.

1.4 UTILISATION DE MARAIS ARTIFICIELS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX DE RUISSELLEMENT ROUTIER

Les marais artificiels aussi connus sous le nom de « Constructed Wetlands, CWs» sont à l'inverse des ouvrages présentés au chapitre 3, des systèmes d'ingénierie avant tout conçus pour traiter divers types d'effluents en reproduisant les processus physiques, chimiques et biologiques de dépollution qui interviennent dans les milieux naturels et qui ont été décrits précédemment (Vymazal *et al.*, 2006).

Bien qu'initialement conçus pour le traitement des effluents domestiques et des boues résiduaires (urbaines ou industrielles), ces dispositifs sont utilisés depuis les années 1980 pour traiter divers types d'effluents incluant les eaux usées d'origine agricole (bétail, porcs, volailles, laiterie), les effluents miniers, les effluents d'industries agro-alimentaires (vinasses, abattoirs, fermes aquacoles, industries laitières, distilleries agricoles), les effluents d'industries chimiques (polymères, fertilisants, raffineries pétrolières, usines à papiers et cartons), les lixiviats de décharges et les eaux de ruissellement (urbain, autoroutes, aéroport, pépinières) (Revitt et Morrison, 1987; Billore *et al.*, 2001 ; Headley *et al.*, 2001 ; Shutes *et al.*, 2001 ; Higgins et Maclean, 2002 ; Bulc et Sajn Slak, 2003 ; Lee *et al.*, 2004; Davison *et al.*, 2006; Calheiros *et al.*, 2007) .

Selon Brix et Schierup (1989), les marais artificiels peuvent être classés suivant la nature des espèces végétales dominantes se développant au sein de ces ouvrages comme l'indique la figure 1-18 :

- (I) plantes aquatiques émergentes (a : *Scirpus lacustris*, b : *Typha latifolia*, c : *Phragmites australis*),

- (II) plantes aquatiques à feuilles flottantes (d : *Nymphaea alba*, e : *Potamogeton graminus*, f : *Hydrocotyle vulgaris*),

- (III) plantes aquatiques flottantes (g : *Eichhornia crassipes*, h : *Lemna minor*),

- (IV) plantes aquatiques immergées (i : *Potamogeton crispus*, j : *Littorella uniflora*).

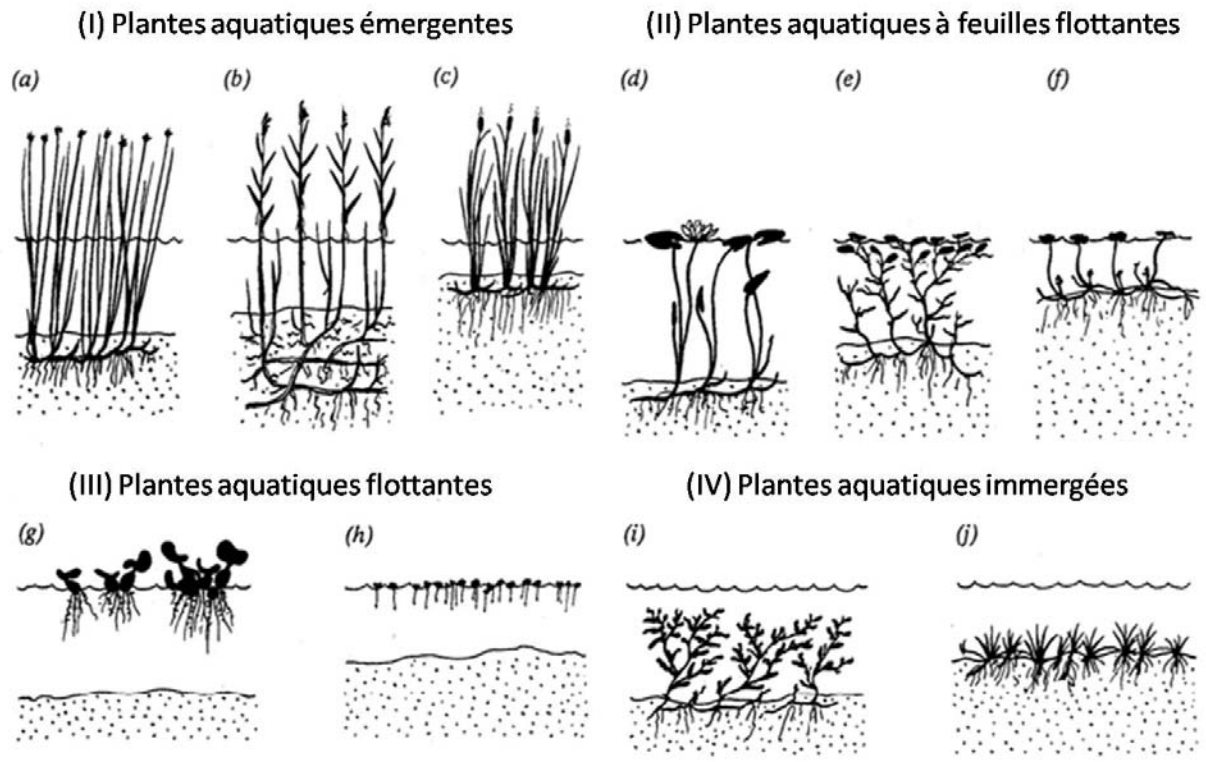


Figure 1-17 Classification des plantes aquatiques basée sur leur morphologie (Tiré de Headley, 2011)

Toutes les plantes citées ci-dessus sont des hydrophytes (du grec *hydôr* : eaux et *phuton* : plante) c'est-à-dire des végétaux qui présentent la particularité de vivre entièrement ou partiellement submergés dans l'eau (Collin, 2001). On distingue les plantes amphibies (hélophytes) et les plantes aquatiques (hydrophytes au sens strict). Chez les premières, une partie importante des tissus où se déroule le métabolisme échappe au milieu aquatique. Chez les secondes, l'ensemble (ou presque) de ces tissus est en contact avec l'eau. Pour des raisons de simplification, aucune distinction ne sera faite dans la suite de ce manuscrit entre les hélophytes et les hydrophytes au sens strict. Les plantes de ce type seront regroupées sous le terme simplifié de « plantes aquatiques ».

Les marais artificiels les plus largement répandus dans le monde sont de type plantés et mettent en œuvre des plantes aquatiques émergentes (Esser *et al.*, 2004). Ces systèmes se divisent en trois groupes: (a) les lits plantés à écoulement horizontal superficiel, (b) les filtres plantés à écoulement horizontal sous la surface et (c) les filtres plantés à percolation verticale. Cette classification se base sur le sens d'écoulement des eaux à l'intérieur des filtres (Vymazal *et al.* 2006).

1.4.1 **Les lits horizontaux à écoulement superficiel**

Les lits plantés à écoulement superficiel s'apparentent à des lagunes de macrophytes avec une tranche d'eau libre d'une quarantaine de centimètres d'épaisseur dans laquelle se développent des macrophytes enracinés dans la couche superficielle du sol sous-jacent (Figure 1-18). En raison de contraintes d'exploitation lourdes occasionnées par le faucardage nécessaire des végétaux aquatiques variés (typha, scirpes, joncs, roseaux, …), ces dispositifs qui constituaient souvent la partie terminale d'un lagunage naturel sont de moins en moins utilisés (Agence de l'Eau Rhône Méditérranée et Corse, 1999).

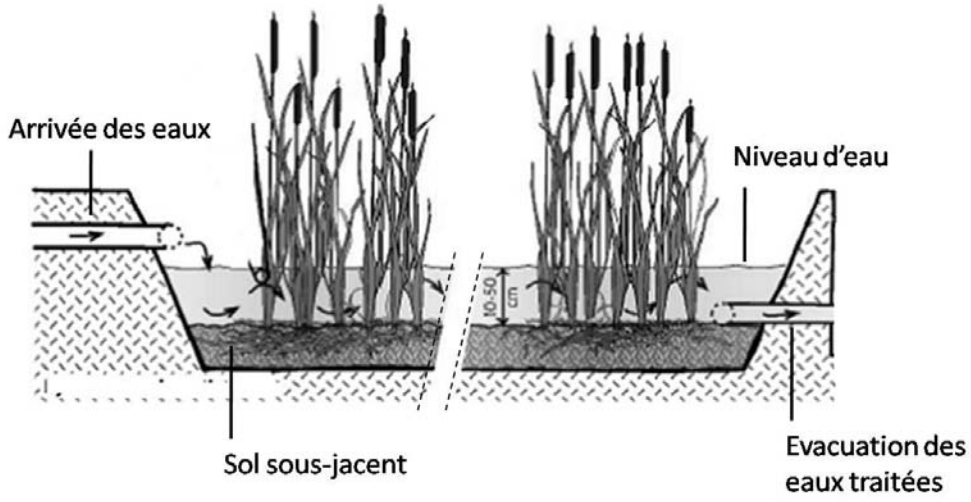


Figure 1-18 Coupe transversale schématique d'un lit planté horizontal à écoulement superficiel (Adapaté de Headley, 2011)

Terzakis *et al.* (2008) ont évalué sur une période de deux ans, les performances de deux filtres plantés de type lits horizontaux à écoulement superficiel, à l'échelle pilote vis-à-vis de l'élimination du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc dans des eaux de ruissellement provenant d'une section d'autoroute de 2752 m^2 en Grèce. Le premier filtre a été conçu pour un temps de rétention des effluents équivalent à 12 h et une charge hydraulique de 12,6 m^3/jour. Dans le deuxième filtre, le temps de rétention hydraulique a été multiplié par 2 (24h) et la charge hydraulique divisée par 2 (6,3 m^3/jour). Les concentrations moyennes en Cu, Ni, Pb et Zn mesurées dans les eaux de ruissellement durant les deux années ont été respectivement : 56, 114, 49 et 250 µg/L. Après une analyse statistique des données (ANOVA et Test de Tukey) les résultats n'ont montré aucune différence significative entre les deux filtres en termes d'élimination des métaux. Globalement les deux systèmes ont permis d'éliminer en moyenne 36% de Cu, 17% de Ni, 34% de Pb et 56% de Zn.

1.4.2 **Les filtres à écoulement horizontal sous la surface**

Les filtres horizontaux à écoulement sous la surface sont des bassins remplis de manière homogène de sable, de gravier ou de sol en place, et dans lesquels ont été plantés des macrophytes. L'effluent est réparti sur toute la largeur et la hauteur du filtre par un système répartiteur situé à une extrémité du bassin ; il s'écoule ensuite dans un sens principalement horizontal au travers du substrat (Figure 1-19). La plupart du temps, l'alimentation a lieu en continu et les matériaux sont pratiquement saturés en permanence. L'évacuation se fait par un drain placé à l'autre extrémité du filtre, au fond et enterré dans une tranchée drainante garnie de pierres. Ce drain est relié à un tube dont la hauteur de surverse est modifiable permettant de régler la hauteur de l'eau dans le filtre, de façon à ce qu'il soit saturé pendant la période d'alimentation. Le niveau d'eau doit être maintenu environ à 5 cm sous la surface du matériau. Ceci permet d'éviter les écoulements préférentiels en surface et d'assurer un flux homogène.

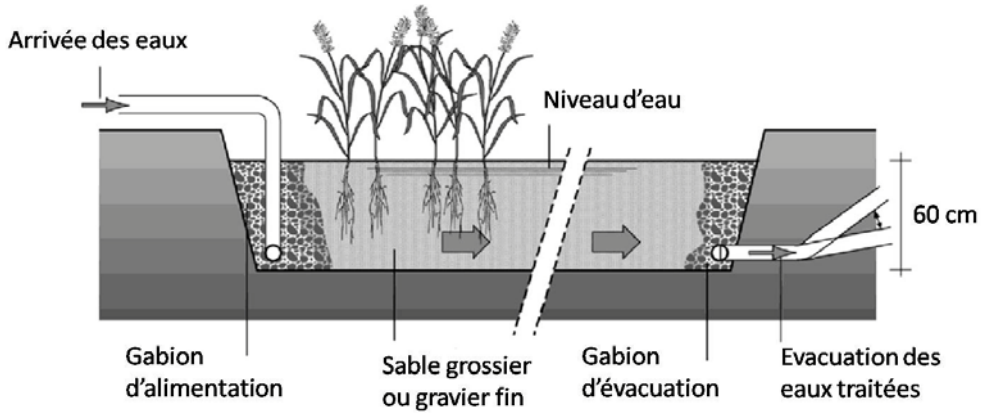


Figure 1-19 Coupe transversale schématique d'un filtre planté à écoulement horizontal sous la surface : alimentation en continue (Agence de l'Eau Rhône Méditérranée et Corse, 1999)

Terzakis *et al.* (2008) ont également mené leur étude sur des filtres plantés de type à éoulement horizontal sous la surface avec les mêmes caractéristiques hydrauliques (temps de rétention hydraulique, charge hydraulique) que les filtres à écoulement superficiel présentés précédemment. Les pourcentages moyens d'élimination des métaux obtenus durant les deux années d'expérimentation ont été : 57% pour Cu, 28% pour Ni, 33% pour Pb et 67% pour Zn.

1.4.3 **Les filtres à percolation verticale**

Les filtres verticaux sont des bassins remplis de couches de graviers de granulométries différentes superposées, et selon leur place dans la filière de traitement recouvertes ou non

d’une couche de sable, dans laquelle sont plantés les macrophytes. L’alimentation a lieu par un système dit de “bâchées” c’est à dire discontinu : après stockage temporaire l’effluent est déversé rapidement sur le filtre grâce à des pompes ou à un siphon auto-amorçant, de manière à submerger la totalité de la surface (Figure 1-20). Ce dispositif permet une infiltration homogène au travers du filtre. Les eaux sont collectées dans le fond du bassin par une couche drainante constituée de gros graviers disposés autour d’un réseau de tuyaux de drainage connecté à l'atmosphère par des cheminées d'aération.

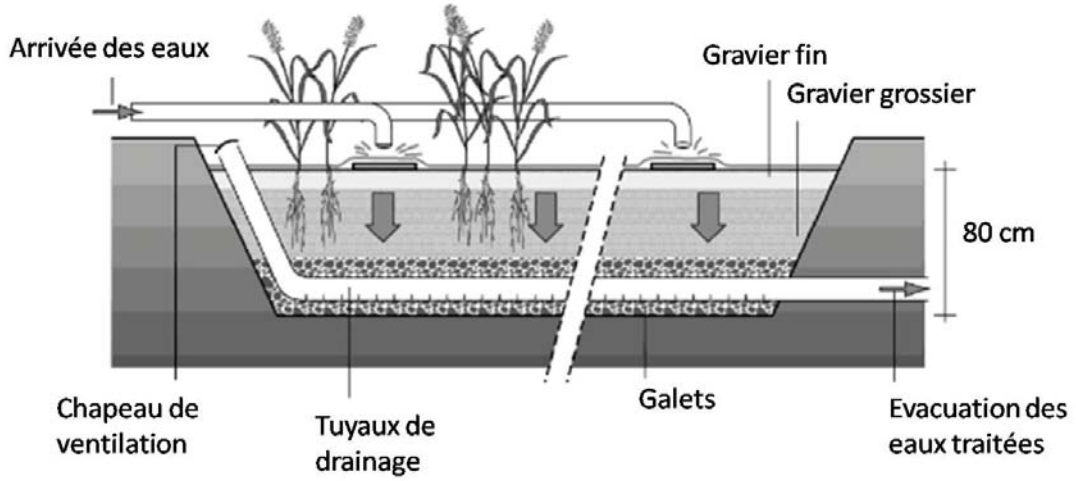


Figure 1-20 Coupe transversale schématique d’un filtre planté à percolation verticale : alimentation par bâchées (Agence de l'Eau Rhône Méditérranée et Corse 1999)

Les trois types de marais artificiels décrits précédemment sont souvent mis en œuvre en combinaison avec d’autres ouvrages de gestion et de traitement des eaux de ruissellement. Ils s’accompagnent généralement d’un bassin de décantation en amont (Bulc et Sajn Slak, 2003; Giroud *et al.* 2007) et peuvent avoir comme exutoire un bassin de rétention (Giroud *et al.* 2007). L’ouvrage de décantation assure un pré-traitement des effluents qui permet d’éliminer par sédimentation les matières en suspension les plus grossières et ainsi évite le colmatage du filtre. Le bassin de rétention placé en aval recueille les eaux traitées ainsi que la surverse du filtre (en cas de forte de pluie). Le recours à ce type d’ouvrages (décanteur, bassin de rétention) met en évidence les limites des filtres plantés d’une part en termes de colmatage éventuel si un pré-traitement n’est pas effectué en amont, et d’autre part en termes de charge hydraulique maximale pouvant être traitée efficacement par le filtre. En cas de fortes pluies, la surverse dimensionnée en conséquence pour acheminer les flux d’eau excédentaire directement dans le bassin de rétention empêche un traitement efficace d’une proportion significative des effluents. Les filtres plantés sont volontairement équipés d’une surverse pour

faire face aux débits de pointe lors de fortes précipitations. Une alternative à ce problème aurait été de pouvoir dimensionner des filtres de plus grande taille avec une capacité de rétention hydraulique plus importante. Mais la contrainte de l'emprise au sol, en particulier en zone urbaine est un paramètre limitant. L'autre rôle non négligeable de la surverse est qu'en cas de fortes pluies, elle permet de maintenir un niveau d'eau dans le filtre suffisamment bas pour ne pas inonder les plantes. Selon Tanner et Headley (2011) les macrophytes aquatiques se développant dans les marais artificiels peuvent tolérer des hauteurs d'eau comprises entre 30 et 50 cm. Au-delà de ce seuil il existe un réel risque de dépérissement chronique des plantes si elles sont soumises régulièrement à de telles hauteurs d'eau et sur de longues périodes.

Giroud *et al.* (2007) rapporte que les filtres plantés apparaissent moins efficaces pour le traitement de la pollution dissoute que particulaire. Ce résultat s'est avéré en particulier pour le cadmium qui est un composé particulièrement soluble dans les effluents routier avec environ 75% de sa fraction dans la phase dissoute (Revitt et Morrison 1987). En effet les taux d'abattement de ce métal rapportés par les auteurs fluctuaient entre -16% et 78% avec un abattement moyen de 25%. En revanche pour des métaux connus pour être majoritairement associés aux particules, tels que le plomb (Revitt et Morrison 1987), les taux d'abattement observés étaient nettement supérieurs, de l'ordre 81% en moyenne.
Au vu de ces paramètres contraignants (pré-traitement) et limitants (fortes précipitations, limites vis-à-vis de la pollution dissoute), l'utilisation de filtres plantés pour le traitement des eaux de ruissellement peut trouver une alternative au travers des marais flottants ou « floating treatment wetlands » (Tanner et Headley, 2011).

1.4.4 **Les marais flottants**

Les marais artificiels mettant en œuvre des macrophytes se développant de manière hydroponique sur une structure flottante plutôt qu'enracinés dans les sédiments (nommés « marais flottants » dans ce manuscrit) représentent une variante innovante des marais filtrants traditionnels. Ces systèmes pourraient permettre d'améliorer les performances épuratoires des bassins de rétention conventionnels sans être contraint par le paramètre limitant « faible profondeur d'eau » souligné précédemment (Headley et Tanner, 2008).
Parmi le spectre des écotechnologies actuellement mises en œuvre en assainissement, les marais flottants se situent entre les marais filtrants conventionnels et les bassins de rétention

décrits auparavant. Un bassin de rétention est généralement un ouvrage à ciel ouvert, de un ou deux mètre de profondeur et dominé par du phytoplancton. Un marais filtrant quant à lui se caractérise par un couvert végétal partiel voire complet constitué de macrophytes se développant généralement dans des conditions saturées en eau (cas des filtres horizontaux). Dans ces systèmes, l'écoulement des eaux à traiter se fait le plus souvent au niveau des parties aériennes (filtres plantés horizontaux à écoulement en surface, *cf*. figure 1-18) ou du système racinaire (filtres plantés horizontaux à écoulement sous la surface, *cf*. figure 1-19) des macrophytes émergents (laîches, joncs, roseaux). Une troisième approche consiste à utiliser des plantes aquatiques flottantes qui flottent en couche mince (lentille d'eau, fougère aquatique, Figure 1-17-h) à la surface de l'eau ou possèdent des feuilles dont les bases leur procurent une certaine flottabilité (jacinthe d'eau, laitue d'eau, salvinia, Figure 1-17-g). Les marais flottants combinent plusieurs éléments de tous ces systèmes, en mettant en œuvre des macrophytes émergents enracinés (similaire à ceux utilisés dans les filtres plantés horizontaux) se développant sur des structures flottant à la surface de bassins de rétention. Par conséquent, ces ouvrages peuvent s'apparenter à des systèmes hybrides. Enfin, en mimant les processus naturels de dépollution, les marais flottants permettent d'augmenter la qualité de l'eau de manière passive et avec très peu de maintenance (Headley et Tanner 2008).

1.4.4.1 ***Applications des marais flottants***

A ce jour, les marais flottants ont été utilisés pour diverses applications telles que l'amélioration de la qualité de l'eau et des habitats aquatiques ou dans un but esthétique à la surface de bassins ornementaux. En ce qui concerne l'amélioration de la qualité des eaux, les principales applications des marais flottants ont été pour le traitement des :

- eaux issues du ruissellement agricole et du ruissellement à la surface de voiries (Revitt *et al.*, 1997 ; Kerr-Upal *et al.*, 2000 ; Yang *et al*., 2008 ; Tanner et Headley, 2011)
- surverses de réseaux unitaires par temps de pluie (Van Acker *et al.,* 2005)
- eaux usées urbaines (Van de Moortel *et al.,* 2010)
- effluents miniers acides (Smith et Kalin, 2000)
- lisiers de porcs (Hubbard *et al.,* 2004)
- effluents d'abattoirs de volailles (Todd *et al.,* 2003)
- eaux eutrophisées (Song *et al.,* 2009; Li *et al.,* 2010)
- barrages-réservoirs (Garbett, 2005)

Dans le cas des études menées sur les surverses de réseaux unitaires par temps de pluie, les eaux usées urbaines, les lisiers de porcs, les effluents d'abattoirs de volailles, les lacs eutrophisés et les barrages-réservoirs, les marais flottants sont utilisés en particulier pour la réduction de la charge en azote et en phosphore de ces effluents. Par exemple l'étude menée par Garbett (2005) montre que l'installation d'un marais flottant de 490 m^2 à la surface d'un lac réservoir sur une période d'un an et demi, a conduit à une réduction de près de 50 % de la concentration en orthophosphates. Cette réduction de la concentration en phosphore a eu pour conséquence une régression de la prolifération algale observée à la surface du lac. Ce phénomène a été attribué à l'activité biologique qui s'exerce au sein de ces systèmes flottants. Aucune différence significative sur la concentration en nitrates n'a été constatée au cours de cette étude. Les auteurs expliquent ce résultat à l'aide du ratio N:P. Selon eux, si ce ratio est supérieur à 16:1 la concentration en phosphore est le facteur limitant pour le développement des algues. En revanche si ce ratio est inférieur à 16:1, c'est la concentration en azote qui est le facteur limitant. Les résultats de l'étude ont montré que la concentration en azote était plus de 16 fois supérieure à celle du phosphore (N:P > 16:1), faisant du phosphore le facteur limitant contrôlant l'intégralité du phénomène d'eutrophisation du lac.

Dans le cas d'effluents de type ruissellement urbain (routier, aéroport), les polluants généralement ciblés sont les matières en suspension et les métaux. Revitt *et al.* (1997) ont évalué les performances épuratoires de marais flottants (15 m^2) pour le traitement d'eaux de ruissellement issues de plateforme aéroportuaires. L'étude a été menée durant un an et les auteurs ont observé une diminution des concentrations métalliques dans l'effluent égale à 25% pour le cadmium, 20 – 30 % pour le cuivre et 10 % pour le plomb. Tanner et Headley (2011) ont mené une étude en mésocosmes sur une période de 7 jours pour évaluer les capacités épuratoires des marais flottants (0,36 m^2) sur l'élimination du cuivre, du zinc et des particules en suspension. Les résultats ont montré des taux d'élimination du cuivre et du zinc égaux à 5,6 – 7,7 mg/m^2/jour et 25 – 104 mg/m^2/jour, respectivement, la charge métallique entrante étant de 11,1 mg/m^2/jour pour Cu et 343 -353 mg/m^2/jour pour Zn. Selon les auteurs, ces taux d'abattement étaient significativement plus élevés que ceux observés dans de simples bassins de rétention conduits en parallèle également en mésocosmes (contrôle). Les taux d'élimination mesurés pour ces bassins étaient seulement de 0,8 et 11,1 mg/m^2/jour pour le cuivre et le zinc respectivement. Les auteurs se sont également intéressés à l'influence de ces systèmes flottants sur la pollution particulaire. Les résultats ont montré que les marais

flottants permettent une réduction de la turbidité 6 fois plus importante en présence de marais flottants que dans les cas du contrôle.

1.4.4.2 *Structure et rôle des marais flottants*

Un marais flottant se compose de plantes aquatiques émergentes se développant sur une natte ou une structure flottant à la surface de l'eau (Figure 1-21). Dans ce type de marais artificiel, les parties aériennes des plantes sont maintenues au-dessus du niveau de l'eau tandis que les racines se développent sous la structure flottante et sont totalement immergées dans la colonne d'eau. En absence de sédiments et de sol, les plantes sont soumises à des conditions hydroponiques et acquièrent les nutriments nécessaires à leur croissance directement dans la colonne d'eau (Hubbard 2010).

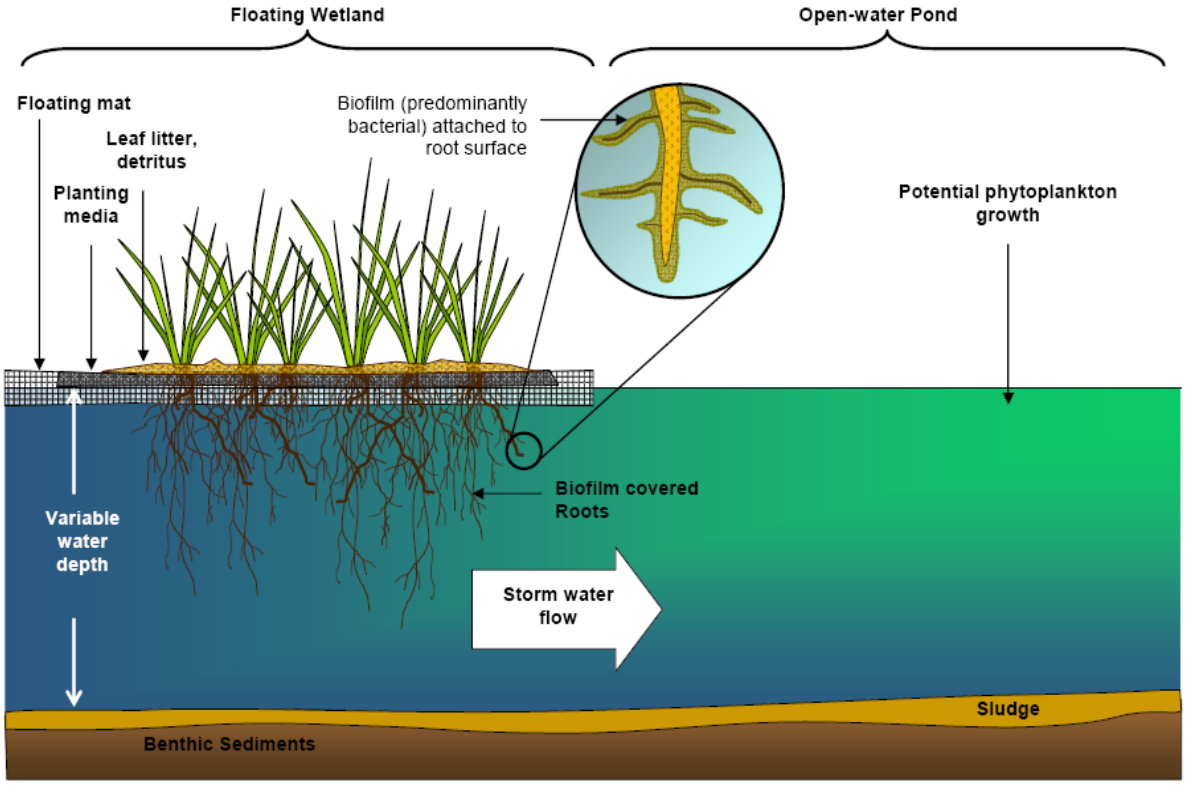


Figure 1-21 Schéma de principe d'un marais flottant (Headley et Tanner, 2006)

Le réseau « rhizomes-racines-biofilm » qui se forme sous la structure flottante constitue une surface biologique active qui va jouer un rôle dans les processus épuratoires intervenant dans les systèmes de traitement de type flottant, puisque les eaux à traiter s'écoulent au travers du système racinaire qui se développe sous la structure flottante (Kyambadde *et al.*, 2004; Li *et*

al., 2009; Song *et al.*, 2009). Du fait de l'activité biologique qui s'exerce à la surface des racines, tous les processus physiques (sédimentation et filtration), chimiques (formations d'oxydes et d'hydroxydes métalliques, précipitation, complexation,…) et biologiques (réactions d'oxydoréduction, dégradation microbienne des composés organiques,…) présentés au paragraphe 1.3.4 sont soupçonnés par plusieurs auteurs d'avoir également lieu au sein des marais flottants (Smith et Kalin, 2000; Hubbard *et al.*, 2004, Kyambadde *et al.*, 2004, Li *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2009; Tanner et Headley, 2011).

Par conséquent, selon Headley et Tanner (2011) la surface racinaire ainsi que le contact entre réseau « rhizones-racines-biofilm » et les eaux à traiter sont des éléments qu'il faut favoriser lors du dimensionnement de tels procédés de traitement.

1.4.4.3 ***Niveau d'eau***

De par leur structure, les marais flottants ne sont pas sensibles aux variations du niveau d'eau. Cependant selon Headley et Tanner (2011), afin d'empêcher un enracinement des plantes dans les sédiments, un niveau d'eau minimal doit être maintenu. Dans une étude précédent Headley et Tanner (2007) ont comparé le développement racinaire de plusieurs espèces de macrophytes émergents mis en œuvre dans des marais flottants traitant une solution synthétique d'eau de ruissellement routier. Après un an de croissance, les racines des plantes ont atteint des longueurs maximales égales à 57, 62, 68 and 87 cm, respectivement pour *Carex virgata*, *Schoenoplectus tabernaemontani*, *Cyperus ustutlatus* et *Juncus edgariae*. Smith et Kalin (2000) ont mesuré des racines de 30 cm de long chez *Typha angustifolia* après une période d'implantation de deux ans à la surface de bassins de traitement d'effluents miniers. Par conséquent Headley et Tanner (2011) recommandent qu'une hauteur d'eau minimale de 0,8 à 1m devrait être maintenue dans les systèmes de type marais flottant afin d'éviter l'enracinement des plantes dans les sédiments. Si les plantes venaient à s'enraciner, il pourrait y avoir un risque de submersion des marais flottants lors de l'augmentation du niveau de l'eau. Cela pourrait conduire au dépérissement des macrophytes et occasionner de sérieux dégâts à la structure flottante.

1.4.4.4 ***Plantes utilisées***

La littérature rapporte plusieurs espèces de macrophytes utilisées pour la mise en œuvre de marais flottants (Tableau 1-13). Les espèces du genre *Canna*, *Carex*, *Cyperus*, *Juncus*,

Phragmites and *Typha* sont les plantes les plus citées à ce jour. Ce sont également les espèces les plus souvent utilisées dans les autres types de marais artificiels. Les espèces du genre *Canna* et les autres espèces ornementales sont généralement utilisées pour ajouter une plus-value esthétique aux marais flottants. Le choix des espèces utilisées dépend de la localisation du site d'étude et du climat ambiant associé.

Tableau 1-13 Plantes aquatiques émergentes utilisées dans des marais flottants mise en œuvre pour le traitement de différents types d'effluent (adapté de Tanner et Headley, 2011)

Type d'effluent	Espèces	Echelle d'application	Localisation	Référence
Ruissellement routier synthétique	*Carex virgata* *Cyperus ustulatus* *Juncus edgariae* *Schoenoplectus tabernaemontani*	Mésocosme	Nouvelle-Zélande	Tanner et Headley (2011)
Ruissellement agricole	*Oenanthe javanica*	Mésocosme	Chine	Yang *et al.* (2008)
Ruissellement aéroportuaire	*Phragmites australis*	Pleine échelle	Angleterre	Revitt *et al.* (1997)
	Typha latifolia	Pilote sur site	Canada	Smith et Kalin (2000)
Eaux usées urbaines	*Carex spp.* *Lythrum salicaria* *Phragmites australis* *Juncus effusus*	Pilote sur site	Belgique	Van de Moortel *et al.* (2010)
Barrage-réservoir	*Phragmites australis*	Pleine échelle	Angleterre	Garbett (2005)
Eaux eutrophisées	*Ipomoea aquatica*	Mésocosme	Chine	Li et *al.* (2010)
	Ipomoea aquatica	Pilote sur site	Chine	Song et *al.* (2010)

1.4.4.5 *Avantages des marais flottants pour le traitement des eaux de ruissellement*

Comme nous l'avons déjà souligné, l'un des principaux avantages des marais flottants comparé aux traditionnels filtres plantés réside dans leur capacité à s'adapter aux variations des niveaux d'eau typiques des évènements pluvieux (Kerr-Upal et *al.*, 2000). Puisque ces

systèmes sont capables de flotter à la surface de l'eau, les plantes ne sont pas affectées par les hauts niveaux d'eau qui pourraient les inonder et leur occasionner un stress si elles avaient été enracinées. Ainsi, les plantes sont capables de se développer dans des zones où le niveau d'eau est élevé sans avoir à développer des adaptations physiologiques pour faire face aux inondations (Azza *et al.,* 2006). Cela permet également aux marais flottants d'être positionnés directement à la surface des bassins de rétention recevant de grandes quantités d'eau de ruissellement.

Dans les marais artificiels de type « écoulement en surface et sous la surface », l'accumulation des boues (sédiments) a lieu essentiellement au niveau de la matrice plante-couche filtrante. Dans les systèmes à écoulement sous la surface, les sédiments accumulés ne peuvent pas être curés sans entraîner des perturbations majeures dans le fonctionnement du système, ce qui implique par conséquent des limitations lors du design et du dimensionnement de tels systèmes (Austin *et al.,* 2007). Dans le cas des systèmes à écoulement en surface le curage des boues accumulées nécessite souvent l'arrêt du système pendant un certain temps, le fauchage et la replantation des plantes conduisant à une interruption du fonctionnement normal du système (Wang *et al.,* 2006). En revanche dans le cas des marais flottants, les solides en suspension s'accumulent au fond du bassin de rétention, ce qui permet un curage des boues accumulées sans provoquer de perturbations majeures ni de dégâts au système de traitement ainsi qu'à la végétation en place.

Selon Tanner et Headley (2011), il est tout à fait possible que l'assimilation des nutriments et d'autres éléments tels que les métaux soit plus importante dans le cas de systèmes flottants que dans le cas de systèmes enracinés. En effet comme souligné précédemment, les racines des plantes n'étant en contact ni avec les sédiments ni avec le sol, elles ne peuvent acquérir les nutriments nécessaires à leur croissance qu'au travers de la colonne d'eau. Dans les systèmes de type filtres plantés, l'assimilation des éléments par les plantes est fortement dépendante de la biodisponibilité de ces éléments dans le sol. Les constituants du sol, en particulier les argiles et la matière organique peuvent interagir avec les métaux au travers des différentes interactions chimiques présentées à la section 1.3.4.1 (liaisons de coordination, interactions électrostatiques, forces de Van der Waals, etc…). Toutes ces interactions limitent la biodisponibilité de ces métaux dans le sol. A l'inverse, dans les systèmes flottants la fraction dissoute des métaux est facilement biodisponible, ce qui permet d'émettre

l'hypothèse que l'absorption des métaux au niveau des racines des plantes devrait être plus importante dans le cas de systèmes flottants que dans le cas de systèmes enracinés.

Les études qui traitent des capacités épuratrices des plantes pour la dépollution de sols ou d'effluents divers ont souvent recours à des analyses statistiques de variance généralement à deux facteurs. Ces analyses de variance permettent de mieux évaluer les effets de plusieurs facteurs tels que les facteurs « espèce » et « concentration en polluants » sur les capacités épuratrices des plantes.

1.5 ANALYSE DE VARIANCE (ANOVA) POUR DEUX FACTEURS

L'analyse de variance pour deux facteurs A et B est une technique permettant d'étudier les effets moyens de deux facteurs sur une variable de réponse dépendante (Dodge, 1993). Dans l'analyse de variance pour deux facteurs, la source de variation que l'on appelle « erreur correspond à la variation à l'intérieur des groupes ; celle que l'on appelle « effet » correspond à la variation entre les groupes. La variation entre les groupes peut-être décomposée en effets du facteur A et effets du facteur B.

1.5.1 **Aspects mathématiques**

Soit une expérience impliquant deux facteurs, un facteur A comprenant *a* niveaux et un facteur B comprenant *b* niveaux. Si le plan associé à cette expérience factorielle est un plan complètement randomisé, le modèle est le suivant :

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \epsilon_{ijk}$$

i = 1, 2, …, *a* (niveaux du facteur A)
j = 1, 2, …, *a* (niveaux du facteur B)
k = 1, 2, …, *a* (nombre d'observations recevant le traitement *ij*)

où

μ est la moyenne générale commune à tous les traitements,
α_i l'effet du i-ème niveau du facteur A,
β_j l'effet du j-ième niveau du facteur B,
$(\alpha\beta)ij$ l'effet de l'interaction entre α_i et β_j et

ε_{ijk} l'erreur expérimentale de l'observation Y_{ijk}.

Ce modèle est soumis aux hypothèses de base associée à l'analyse de variance, si on suppose que les erreurs sont des variables aléatoires indépendantes suivant une loi normale $\mathcal{N}(0, \sigma^2)$. On se propose d'effectuer l'analyse de variance pour deux facteurs sur ce modèle. On peut alors tester trois hypothèses :

1. H_0 : $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_a$
   H1 : au moins α_i est différent de α_j, $i \neq j$

2. H_0 : $\beta_1 = \beta_2 = \ldots = \beta_a$
   H1 : au moins β_i est différent de β_j, $i \neq j$

3. H_0 : $(\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = \ldots = (\alpha\beta)_{1b} = (\alpha\beta)_{21} = \ldots = (\alpha\beta)_{ab}$
   H1 : au moins une des interactions est différentes des eaux.

Pour tester la première hypothèse on utilise le test de Fisher pour lequel on forme un ratio dont le numérateur est une estimation de la variance du facteur A et le dénominateur une estimation de la variance à l'intérieur des groupes. Ce ratio, noté *F*, suit une loi de Fisher avec $a - 1$ et $ab(c - 1)$ degrés de liberté. L'hypothèse nulle ($H_0 : \alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_a$) sera alors rejetée au **seuil de significativité α** si le ratio *F* est supérieur ou égal à la valeur de la table de Fisher, c'est-à-dire si :

$$F \geq F_{a-1,\, ab(c-1),\alpha}$$

Pour tester la deuxième hypothèse, on forme un ratio dont le numérateur est une estimation de la variance du facteur B et le dénominateur une estimation de la variance à l'intérieur des groupes. Ce ratio, noté *F*, suit une loi de Fisher avec $b - 1$ et $ab(c - 1)$ degrés de liberté. L'hypothèse nulle ($H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \ldots = \beta_a$) sera alors rejetée au seuil de significativitéα si le ratio *F* est supérieur ou égal à la valeur de la table de Fisher, c'est-à-dire si :

$$F \geq F_{b-1,\, ab(c-1),\alpha}$$

Pour tester la deuxième hypothèse, on forme un ratio dont le numérateur est une estimation de la variance de l'interaction entre les facteurs A et B et le dénominateur une estimation de la variance à l'intérieur des groupes. Ce ratio, noté *F*, suit une loi de Fisher avec $(a-1)(b-1)$ et $ab(c-1)$ degrés de liberté. L'hypothèse nulle [$H_0 : (\alpha\beta)_{11} = (\alpha\beta)_{12} = \ldots = (\alpha\beta)_{1b} = (\alpha\beta)_{21} = \ldots = (\alpha\beta)_{ab}$] sera alors rejetée au seuil de significativité α si le ratio *F* est supérieur ou égal à la valeur de la table de Fisher, c'est-à-dire si :

$$F \geq F_{(a-1)(b-1),\, ab(c-1),\alpha}$$

Les formules mathématiques nécessaires pour déterminer les variances du facteur A, du facteur B, de l'interaction des facteurs A et B et la variance à l'intérieur des groupes sont présentées dans le tableau 1-14. A partir de ces formules mathématiques, il est alors possible de calculer les différents ratios *F* définis précédemment.

Tableau 1-14 Formules mathématiques pou le calcul des variances lors de l'ANOVA

	Facteur A	**Facteur B**	**Interaction A x B**	**Intérieur des groupes**
Variance	$S_A^2 = \frac{SC_A}{a-1}$	$S_B^2 = \frac{SC_B}{b-1}$	$S_{AB}^2 = \frac{SC_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$S_I^2 = \frac{SC_I}{ab(c-1)}$

Des logiciels d'analyses statistiques tels que le logiciel JMP® STATISTICAL permettent de tester rapidement les différentes hypothèses évoquées ci-dessus en appliquant les différentes formules de calcul des variances présentées dans le tableau 1-14. Généralement, le seuil de signification α retenu est $\alpha = 0{,}05$. Autrement dit l'effet d'un facteur A ou B sur une variable dépendante est considéré significatif pour une probabilité calculée supérieure ou égale à 95 %.

Lorsque l'analyse de variance (ANOVA) conclut à une différence entre les groupes, on souhaite ensuite répondre à la question suivante : quelles sont les paires de groupes pour lesquelles les différences sont significatives ? Pour cela on réalise un second test statistique qui est le test HSD de Tukey. De même que pour l'ANOVA, les logiciels d'analyses

statistiques tels que celui cité ci-dessus permettent également de réaliser ce test avec un seuil de signification $\alpha = 0,05$.

1.6 CONCLUSIONS MAJEURES DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence plusieurs points. Tout d'abord l'imperméabilisation des sols réduit considérablement l'infiltration des eaux dans le sol et favorisent le ruissellement de celles-ci. En ruisselant à la surface des revêtements imperméables, en particulier en domaine routier, les eaux de pluie se chargent en divers polluants tels que les métaux lourds et les polluants organiques (Hydrocarbures et hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Plusieurs ouvrages de gestion et de traitement sont employés en milieu routier essentiellement pour assurer un ralentissement et une réduction des volumes d'eau ruisselés. Ces ouvrages assurent également une dépollution des eaux au travers de plusieurs processus physiques (sédimentation, filtration), chimiques (formation d'oxydes et d'hydroxydes métalliques, précipitation, complexations) et biologiques (dégradation microbienne des composés organiques). Cependant, la sédimentation des particules en suspension semble être le processus le plus efficace. De plus, la pollution dissoute en particulier les métaux lourds dissous ne semblent pas être éliminés efficacement par ces ouvrages.

Les plantes aquatiques généralement associées aux ouvrages de gestion et de traitement des eaux de ruissellement semblent jouer un rôle non négligeable dans l'élimination des polluants. Premièrement, les plantes présentent la capacité d'accumuler les métaux au sein de leurs organes (racines, parties aériennes), l'accumulation métallique au niveau des racines étant généralement plus importante que dans les parties aériennes. Deuxièmement l'activité biologique qui s'exerce au voisinage des racines des plantes participe également à la rétention et à la dégradation des polluants.

Au regard des ces conclusions majeures, ce travail de thèse a pour objectifs:

- de vérifier l'influence des eaux de ruissellement routier sur l'apport de polluants en particulier métalliques dans l'environnement,

- de vérifier s’il existe un transfert de ces polluants métalliques entre les compartiments eau, sol et végétaux ;

- d’évaluer la capacité des plantes aquatiques à accumuler les métaux au sein de leurs organes (racines et parties aériennes) ;

- et de développer un procédé de traitement afin d’affiner l’épuration des eaux de ruissellement routier en particulier vis-à-vis des polluants métalliques. Ce procédé devra tirer partie de capacités de bioaccumulation des plantes aquatiques.

Chapitre 2 LES MACROPHYTES AQUATIQUES : BIOINDICATEURS DE LA POLLUTION METALLIQUE VEHICULEE PAR LES EAUX DE RUISSELLEMENT URBAIN

Ce chapitre correspond à une étude de caractérisation d'un site expérimental. Le site concerné est un bassin de rétention des eaux de ruissellement autoroutier situé en région nantaise. Ce travail a consisté dans un premier temps en une évaluation du niveau de pollution métallique auquel est sujet le site d'étude (détermination des teneurs métalliques dans les eaux et les sédiments du bassin). Dans un second temps, nous nous sommes attachés à déterminer s'il existe un transfert des polluants métalliques du sol vers les espèces végétales présentes sur le site et le cas échéant déterminer si ces espèces végétales peuvent être considérées comme des bioindicateurs efficaces pour assurer une biosurveillance de la pollution métallique véhiculée par les eaux de ruissellement routier et plus généralement urbain.

2.1 INTRODUCTION

Les eaux de ruissellement urbain et plus précisément routier peuvent participer à la dégradation de la qualité des milieux récepteurs. En effet la synthèse bibliographique a montré que le trafic automobile est à l'origine d'une émission chronique de polluants métalliques (Cr, Pb, Cu, Ni, Cd, Zn, Pt, Pb, …) et organiques (hydrocarbures totaux et aromatiques polycliques). Ces polluants s'accumulent à la surface des chaussées routières et sont mobilisés par temps de pluie par les eaux de ruissellement. Les concentrations métalliques mesurées dans les eaux de ruissellement routier sont très variables et dépendent fortement du trafic automobile, de l'intensité des précipitations, des charges polluantes accumulées sur les chaussées en période de temps sec, de la localisation géographique du site concerné et du climat associé. Par exemple, les concentrations en zinc dans les eaux de ruissellement autoroutier rapportées dans la littérature peuvent varier de 200 µg/L (Hares et Ward, 1999) à 2800 µg/L (Kiem, 2002).

L'analyse chimique des compartiments environnementaux tels que les eaux et les sédiments constitue l'approche la plus directe pour déterminer la présence des métaux lourds dans l'environnement. Cependant, cette approche ne permet pas de juger de l'impact direct de cette pollution sur les écosystèmes et les organismes vivants. Le biomonitoring ou biosurveillance est une technique qui permet la détection de polluants dans l'environnement en se basant sur les effets produits par ceux-ci sur les organismes et leurs écosystèmes (Zhou *et al.*, 2008). Elle repose sur l'utilisation de bioindicateurs et/ou biomoniteurs qui fournissent de manière indirecte des informations sur les niveaux de pollution de leur milieu. Selon Markert (2007) un bioindicateur est un organisme ou une partie d'un organisme ou une communauté d'organismes qui contient des informations sur la qualité de l'environnement. Un biomoniteur, quant à lui est un organisme ou une partie d'un organisme ou une communauté d'organismes qui contient des informations quantitatives sur la qualité de l'environnement. L'utilisation de plantes aquatiques comme bioindicateurs, en particulier pour la biosurveillance de la pollution métallique aquatique, est communément étudiée (Ali *et al.*, 1999; Demirezen et Aksoy, 2006; Bonanno et Giudice, 2010; Bonanno, 2011). En effet, comme l'a montré la synthèse bibliographique, les macrophytes aquatiques présentent une certaine aptitude à accumuler les métaux lourds au sein leurs tissus (racines, tige, feuilles). De nombreuses études rapportent l'utilisation de ces plantes en particulier pour l'élimination de métaux lourds dans des sites contaminés (Bragato *et al.*, 2006; Fritioff et Greger, 2006;

Lesage *et al.*, 2007; Mishra et Tripathi, 2009). Cette approche se base sur un transfert des polluants métalliques d'un milieu donné (eau, sol ou sédiments) vers les tissus de la plante. Généralement, des corrélations fortes et positives sont observées entre les concentrations métalliques mesurées dans les plantes et celles mesurées dans les eaux, le sol et/ou les sédiments. Ces corrélations soulignent bien la pertinence de l'utilisation possible de ces plantes afin d'assurer une biosurveillance de la pollution métallique aquatique. Cependant, à notre connaissance aucune étude relatant l'utilisation de telles plantes aquatiques pour assurer une *biosurveillance de la pollution métallique véhiculée plus particulièrement par les eaux de ruissellement routier voire urbain* n'est disponible à ce jour. Par conséquent dans notre étude, quatre plantes aquatiques (*Oenanthe* sp., *Juncus* sp., *Typha* sp. *et Callitriche* sp.) ainsi que des échantillons de sol, de sédiments et d'eau ont été prélevés sur un bassin de rétention recevant les eaux de ruissellement d'une autoroute afin : (1) d'évaluer l'importance de la pollution métallique véhiculée par les eaux de ruissellement routier, (2) de déterminer s'il existe un transfert des polluants métalliques des compartiments eau – sol – sédiments vers la végétation environnante et le cas échéant de déterminer la répartition de ces polluants au sein du végétal, (3) d'évaluer si ces plantes aquatiques peuvent être utilisées comme bioindicateurs de la pollution métallique véhiculée par les eaux de ruissellement routier et plus généralement urbain.

2.2 MATERIELS ET METHODES

2.2.1 Description du site étudié

Le site étudié est un bassin de rétention avec une zone d'infiltration recevant des eaux de type eaux de ruissellement routier. Le site est situé au nord-est de Nantes. Ce bassin reçoit les eaux de ruissellement provenant d'une portion de l'autoroute A11 reliant Angers et Nantes (Figure 2-1). La portion de 2 x 2 voies mesure 625 m de long et 22 m de large, ce qui représente une surface totale drainée de 13750 m^2. Le trafic journalier moyen est d'environ 27 000 véhicules/jour dans les deux sens de circulation.

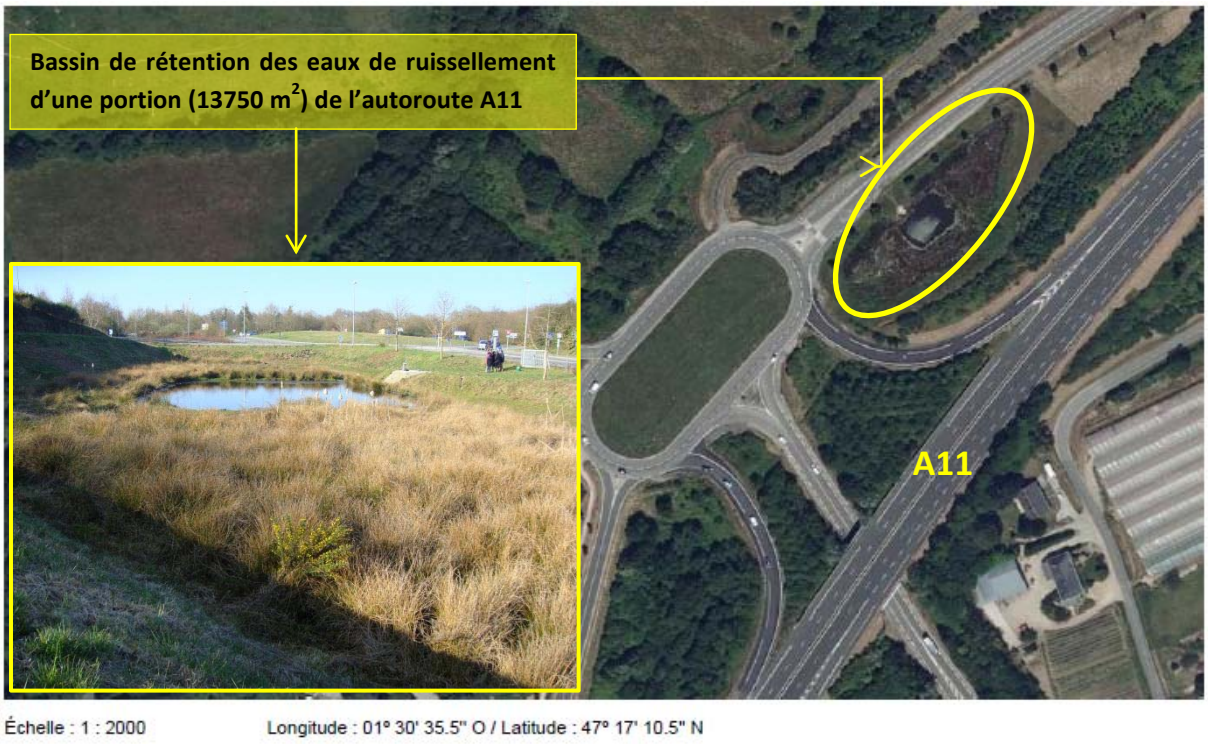


Figure 2-1 Site de l'étude (*Source : www.geoportail.fr, juin 2011*)

L'ouvrage de rétention des eaux de ruissellement se compose d'un bassin de 1900 m^3 avec un plan d'eau permanent en son centre (Figure 2-2). Le plan d'eau permanent représente une surface de 375 m^2 et est encerclé par une zone d'infiltration essentiellement recouverte de deux espèces de macrophytes aquatiques : *Juncus* sp. et *Typha* sp. . Les eaux de ruissellement provenant de la section d'autoroute sont collectées par des fossés enherbés et sont acheminées dans le bassin via deux arrivées principales (Figure 2-2). L'arrivée 1 n'est alimentée que lors d'un épisode pluvieux. L'arrivée 2 est alimentée en continue, même en période de temps sec car elle est jumelée à un ruisseau. Le plan d'eau permanent assure un traitement des effluents par une sédimentation des particules en suspension avant leur rejet dans le milieu naturel (rivière). Lors de fortes précipitations, la zone d'infiltration peut être complètement inondée et permet une infiltration des eaux excédentaires directement dans le sol. Si l'on considère un coefficient de ruissellement pour les chaussées autoroutières compris entre 0,85 et 0,95 (Mark et Marek, 2009), le volume d'eau ruisselé et acheminé dans le bassin après une pluie orageuse de 8 mm (soit 8 L/m^2) devrait être approximativement 94 – 105 m^3. Cependant ce volume d'eau théorique est biaisé par la présence des fossés enherbés situés en amont de l'ouvrage de rétention et qui contribuent à l'infiltration dans le sol d'une partie des eaux de ruissellement.

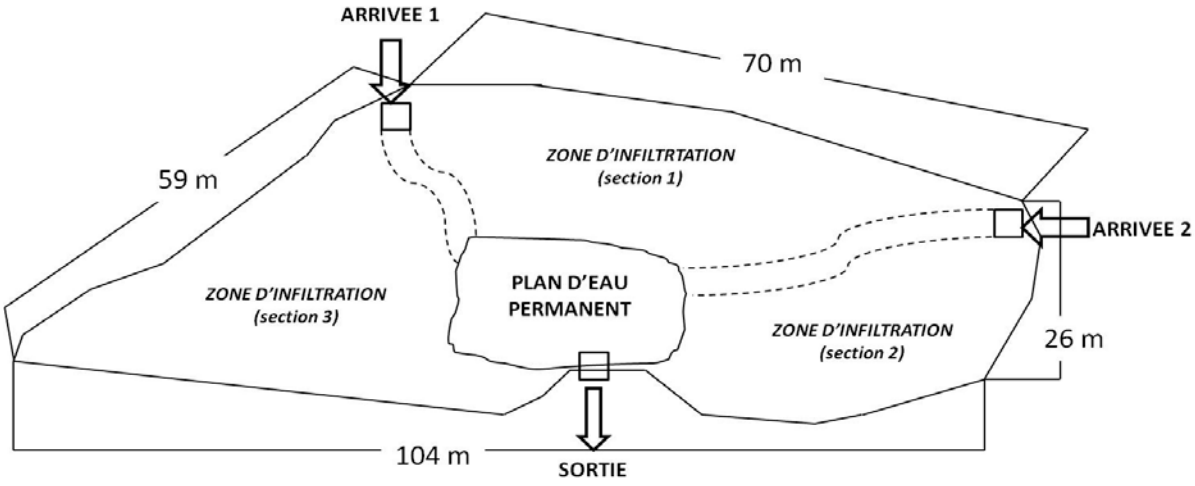


Figure 2-2 Schématisation générale du bassin de rétention des eaux de ruissellement autoroutier

2.2.2 **Echantillonnage**

2.2.2.1 ***Echantillonnage des eaux et des sédiments***

Des échantillons d'eau et de sédiments ont été prélevés sur le site en décembre 2008 par notre partenaire scientifique, l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR). Les échantillons d'eau ont été collectés directement au niveau du plan d'eau permanent à proximité de la sortie. Les échantillons de sédiments résultent d'un échantillonnage composite et ont été prélevés aux abords du plan d'eau permanent selon les recommandations techniques de Hébrard-Labit (2006). L'échantillonnage composite est issu du mélange homogène de différentes prises réalisées et représente une masse minimale de 500 g. Le terme échantillon est alors attribué au mélange des différentes prises. Les échantillons de sédiments ont été conditionnés dans des sacs plastiques fermés hermétiquement, conservés à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 4°C jusqu'à l'analyse.

2.2.2.2 ***Echantillonnage des plantes et du sol***

En septembre 2009, quatre espèces de plantes aquatiques (Figure 2-3) ont été collectées en différents points du bassin de rétention :

- *Juncus* sp. : à proximité de l'arrivée 1 et de la sortie,
- *Oenanthe* sp. : à proximité de l'arrivée 1,

– *Callitriche* sp. : au niveau des arrivées 1 et 2,
– *Typha* sp. : au niveau de la section 3 de la zone d'infiltration.

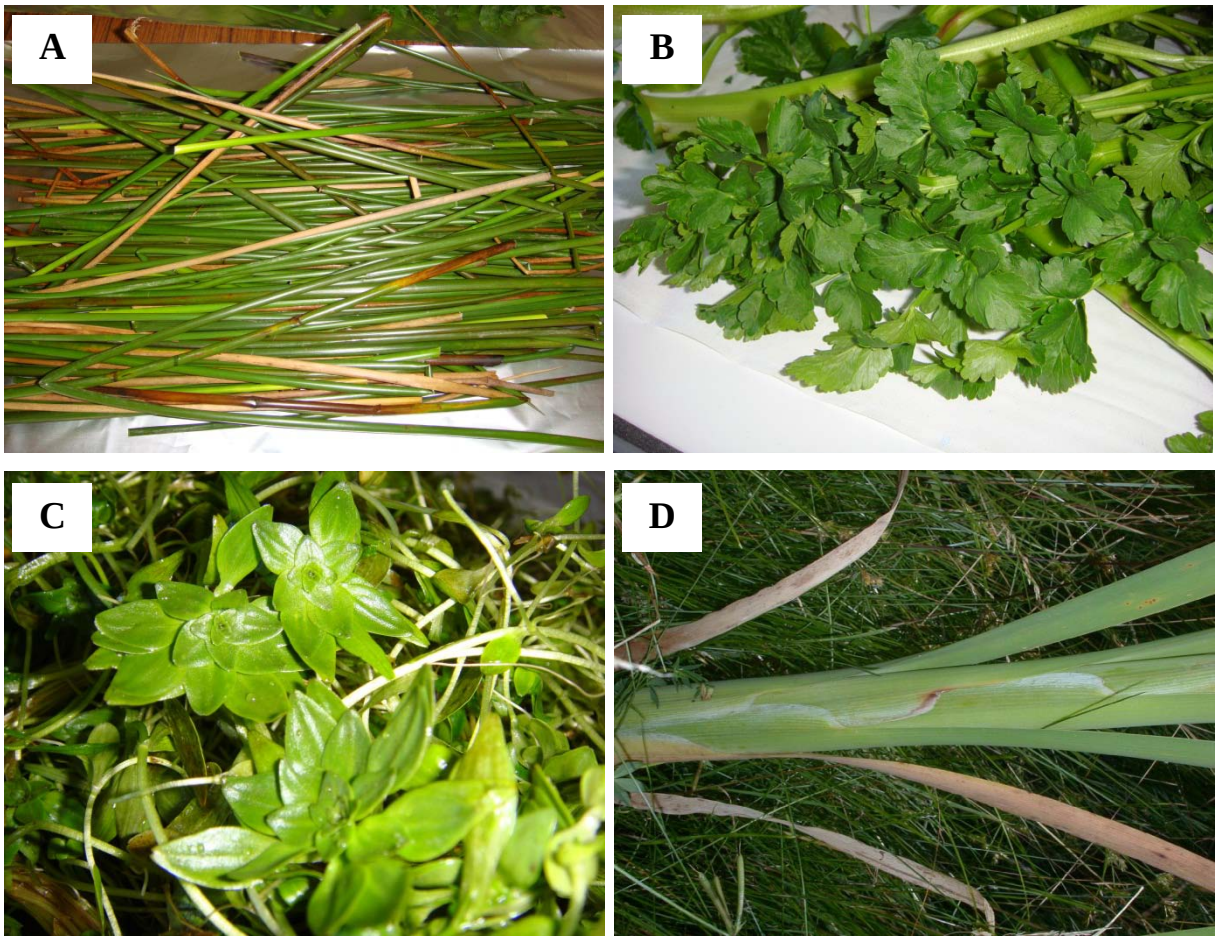


Figure 2-3 Photographies des quatre espèces végétales collectées sur le bassin de rétention des eaux de ruissellement : (A) *Juncus* sp., (B) *Oenanthe* sp., (C) *Callitriche* sp., (D) *Typha* sp..

Le genre *Juncus* appartient à la famille des Joncacées qui comptent 400 espèces monocotylédones réparties en 9 genres dans le monde entier. Les espèces du genre Juncus sont des plantes herbacées vivaces qui croissent généralement lentement et qui vivent plutôt dans les zones humides et marécageuses. Les racines sont cespiteuses (la plante pousse en touffes compactes) ou à tiges souterraines longuement traçantes. Les tiges sont cylindriques, pleines à moelle blanche continue ou parfois interrompue (*J. inflexus*). Les feuilles sont alternes, engainantes, très étroites, arrondies, creuses parfois, elles comportent des cloisons transversales qui donnent à ces feuilles un aspect noueux (*J. pygmaeus, J. subnodulosus, J. alpinus, J. heterophyllus, J. articulatus, J. anceps, J. acutiflorus, J. striatus, J. fontanesii*). Elles peuvent être en gouttière ou aplaties et très rigides. Elles sont parfois réduites à des

gaines basilaires, certaines espèces ont ces gaines prolongées d'une fine arête ou sont mucronées. Les fleurs sont noirâtres, brunâtres, verdâtres, jaunâtres ou d'un blanc verdâtre. Elles sont disposées en épis, en grappes, en cymes, en faisceaux ou en têtes. L'espèce de jonc la plus répandue dans le monde est *Juncus effusus* (Ervin et Wetzel, 1997).

Le genre *Œnanthe* appartient à la famille des Apiacées anciennement appelées Ombellifères. Cette famille compte 3000 espèces dicotylédones réparties en 420 genres et surtout présentes dans les régions tempérées du monde. Ce sont des plantes herbacées, bisannuelles ou vivaces (Jensch et Poschlod, 2008), très rarement ligneuses, à feuilles très divisées. Ces plantes sont aquatiques ou amphibies et se développent dans les zones humides, les bords de fossés et les marais. Les racines ressemblent à de gros navets, longs et charnus. Les tiges sont dressées, ramifiées, creuses et sillonnées dans la longueur. Les feuilles possèdent des folioles divisées en segments linéaires (*O. silaifolia, O. fistulosa*) ou proches du persil (*O. aquatiqua, O. crocata*). Les fleurs sont blanches et disposées en ombelles composées de 2-3 à 30 rayons suivant l'espèce. Certaines espèces présentent une toxicité élevée vis-à-vis de l'Homme. C'est le cas par exemple de l'œnanthe safranée (*O. crocata*) qui contient de l'oenanthotoxine, en particulier dans ses racines (Kite *et al*,. 2006).

Le genre *Callitriche* appartient à la famille des Callitrichacées qui regroupe des espèces dicotylédones. Ce sont des plantes aquatiques herbacées, annuelles ou vivaces, submergées ou exondées (Philbrick et Les, 2000), réparties en 10 espèces (*C. hermaphroditum, C. truncata, C. stagnalis, C. obtusangula, C. cophocorpa, C. platycarpa, C. palustris, C. hamulata, C. brutia, C. peploides*). Elles colonisent les rivières, les milieux marécageux, ou encore les fonds de fossés. Les tiges grêles sont très ramifiées et à feuilles opposées. Les rameaux sont submergés et généralement terminés en rosettes de feuilles à la surface de l'eau. Les fleurs sont solitaires ou peu nombreuses à l'aisselle des feuilles. A l'état exondé, les espèces changent d'aspect et ne peuvent souvent pas être différenciées.

Le genre *Typha* regroupe des plantes monocotylédones appartenant à la famille des Typhacées. Ce sont des plantes herbacées de milieux humides (Na *et al.,* 2010) qui possèdent un rhizome. Elles ont une inflorescence typique : dense et en forme de quenouille, dans laquelle les fleurs femelles et mâle sont séparées (monoécie), les fleurs mâles étant placées au-dessus des fleurs femelles au bout d'une tige florifère. Les feuilles sont plates (ou

légèrement triangulaires) et croissent à la base de la plante. Elles forment une gaine qui entoure la tige. Le genre compte environ 30 espèces, les plus répandues étant *T. latifolia* et *T. angustifolia*.

Compte tenu de la diversité des espèces répertoriées dans chacun des quatre genres cités ci-dessus, il nous a été difficile d'identifier avec précision pour chaque plante collectée, l'espèce correspondante. Par conséquent dans la suite de ce chapitre, les quatre espèces collectées seront différenciées uniquement par leur genre, à savoir : *Juncus sp.*, *Oenanthe sp.*, *Typha sp.* et *Callitriche sp.*.

Pour chacune des espèces enracinées (*Juncus* sp., *Oenanthe* sp. et *Typha* sp.), un échantillonnage des racines et des parties aériennes a été opéré ainsi qu'un échantillonnage du sol environnant. Les échantillons de sol ont été prélevés dans un rayon maximal approximatif de 20 cm autour de la tige centrale de chaque plante. Seul le sol situé sous la couche de sédiments (couche noire d'une hauteur de 5 cm environ) a été prélevé.

2.2.3 **Analyse des échantillons**

2.2.3.1 ***Préparation des échantillons***

2.2.3.1.1 Eaux

Dans les 24 heures suivant l'échantillonnage sur site, les échantillons d'eau ont été homogénéisés manuellement et séparés en deux fractions. La première fraction a été acidifiée à $pH \leq 2$ à l'aide d'acide nitrique HNO_3 10% et filtrée au travers de filtres en microfibres de verre et de porosité 0,45 µm, afin de déterminer la concentration totale en métaux lourds. La seconde fraction a été directement filtrée (filtres en microfibres de verre – 0,45 µm) sans acidification préalable pour déterminer la concentration dissoute en métaux lourds. L'analyse des teneurs métalliques des échantillons d'eau a été effectuée par l'IFSTTAR.

2.2.3.1.2 Sédiments

L'IFSTTAR a également procédé à une analyse des teneurs métalliques dans les échantillons de sédiments. Pour cela, ces derniers ont été tamisés à 2 mm, séchés dans une étuve à 40°C et

minéralisés avec un mélange d'acide fluorhydrique HF et d'acide perchlorique $HClO_4$, selon la norme NF X31-147.

2.2.3.1.3 Plantes

Les échantillons de plantes ont été rincés à l'aide d'eau d'adduction puis à l'eau déminéralisée pour éliminer tout résidu de terre fixé à la surface des plantes. Les racines et les parties aériennes ont été séparées et séchées dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant. La biomasse végétale sèche ainsi obtenue a ensuite été pesée puis calcinée à 550°C durant 8 heures afin d'obtenir des cendres blanches. 500 mg de cendres ont été minéralisés à l'aide de 10 ml d'eau régale (HCl – HNO3, ratio 3 :1) et chauffée à 100°C durant une heure selon la norme NF EN ISO 15886. Cette minéralisation a conduit à une solubilisation quasi-complète de la matière végétale. Le résidu solide obtenu après minéralisation acide des échantillons de plante peut être considéré négligeable devant la masse de matière sèche minéralisée (500 mg). La solution de minéralisation obtenue a ensuite été refroidie à température ambiante, filtrée (filtres en microfibres de verre – 0,45 µm) et diluée avec 100 ml d'eau déminéralisée.

2.2.3.1.4 Sol

Les échantillons de sol ont été séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant, réduits en poudre à l'aide d'un mortier et tamisés à 100 µm. 3g de la fraction granulométrique 100 µm ainsi obtenue ont été mélangés avec de l'acide chlorhydrique HCl 1M dans des flacons de 125 ml en polyéthylène haute densité, à 300 tpm et durant 24 heures (Figure 2-4). Le protocole suivi pour la détermination des teneurs métalliques des sédiments n'a pas été suivi dans le cas des échantillons de sol car la fraction métallique ciblée ici est la fraction échangeable et facilement biodisponible. La solution de sol ainsi obtenue après lixiviation acide a ensuite été filtrée (fibres en microfibres de verre – 1,3 µm).

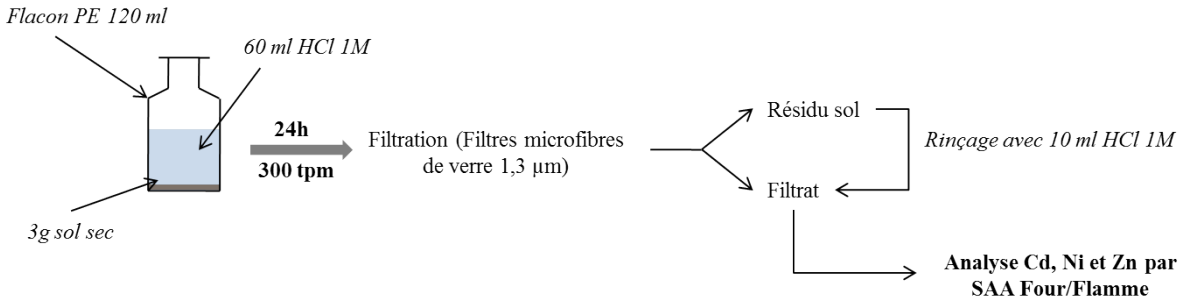


Figure 2-4 Protocole d'extraction de la fraction métallique échangeable dans les échantillons de sol

2.2.3.2 *Dosage des métaux lourds*

Les échantillons d'eau et de sédiments minéralisés ont été analysés par notre partenaire par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif (ICP-AES) pour déterminer leurs teneurs métalliques. La détermination des teneurs métalliques a également été effectuée pour un matériel de référence certifié qui est le BCR-320 (sédiments de rivière), pour s'assurer de la qualité des données analytiques. Dans le cas de concentrations métalliques inférieures à la limite de quantification, les échantillons ont été analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Les limites de quantification (Lq) en ICP-AES et ICP-MS calculées pour chaque métal sont présentées dans le tableau 2-1. Les concentrations métalliques dans les échantillons d'eau et de sédiments minéralisés ont été déterminées par ICP-AES et ICP-MS car ces techniques analytiques sont des techniques multi-élémentaires qui permettent le dosage simultané de plusieurs éléments. Chaque échantillon a été analysé en triplicat et la concentration métallique moyenne a été considérée. Les erreurs sur la mesure des concentrations métalliques représentent environ ± 5%.

Tableau 2-1 Limites de quantification (Lq) des métaux lourds déterminées pour un dosage par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) et spectrométrie de masse (ICP-MS) couplées à un plasma inductif (ICP-AES) - IFSTTAR

Lq (µg/L)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As
ICP-AES	0,5	5	2	10	10	10	10
ICP-MS	0,1	0,25	0,25	0,25	2	0,25	0,25

Les échantillons de plantes minéralisées et les solutions de sol ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) couplée à une flamme (Aanalyst 200 Model, Perkin Elmer) ou à un four graphite (Aanalyst 600 Model, Perkin Elmer) pour déterminer les concentrations en cadmium, en nickel et en zinc. Cette technique permet de doser un seul élément à la fois. Le cadmium, le nickel et le zinc ont été ciblés pour une analyse des plantes et du sol parce que les niveaux de pollution en nickel et zinc mesurés dans les eaux et les sédiments du bassin étaient les plus élevés. Le cadmium a été ciblé car il est considéré comme un métal toxique pour les organismes vivants même à faible concentration et son dosage par spectrométrie d'absorption atomique est plus facile à réaliser que dans le cas du plomb qui est également considéré comme un métal toxique. Chaque échantillon de plante minéralisé a été analysé en triplicat et la concentration métallique moyenne a été considérée. Toutes les

concentrations métalliques mesurées dans les plantes, le sol et les sédiments ont été calculées en masse sèche. Les erreurs sur la mesure des concentrations métalliques déterminées par SAA-Four graphite représentent environ ± 0,5%. En SAA-Flamme les erreurs sur la mesure représentent environ ± 5%. Les limites de quantification calculées pour le dosage du cadmium, du nickel et du zinc par spectrométrie d'absorption atomique sont présentées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2 Limites de quantification (Lq) de Cd, Ni et Zn pour un dosage par spectrométrie d'absorption atomique couplée à une flamme ou un four graphite.

	Cd	**Ni**	**Zn**
Méthode analytique	SAA – Four graphite	SAA – Four graphite	SAA - Flamme
Lq (µg/L)	0,1	8,4	31,5

2.2.4 **Spéciation chimique des métaux en phase aqueuse**

Une spéciation chimique en phase aqueuse de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn en fonction du pH a été réalisée à l'aide du logiciel de spéciation SPECIA et en utilisant les constantes de stabilité rapportées par Smith et Martell (1976). Ce travail avait pour but d'identifier les différentes espèces chimiques des métaux présentes en phase aqueuse (ion libre, complexe hydroxylés et chlorés) afin de tenter de comprendre la répartition des métaux lourds entre les sédiments et l'eau du bassin.

Les calculs de spéciation ont été conduits à 25°C, pour une force ionique égale à 0,01 M et des concentrations métalliques égales à celles mesurées dans le plan d'eau permanent du bassin (entre 10^{-10} et 10^{-7} M). Les concentrations en chlorures (Cl^-) considérées pour les calculs correspondent également à des mesures in situ (2,8 mM). La force ionique a été déterminée à partir de la conductivité électrique mesurée dans l'eau du bassin c'est-à-dire 672 µS/cm et en appliquant la relation suivante tirée de Sansalone et Kim (2008)**:**

$$\boldsymbol{I = 1,6 \times 10^{-5} \times EC}$$

Dans cette expression, I représente la force ionique (M) et EC la conductivité électrique mesurée (µS/cm). Il est à noter que ces calculs de spéciation ont conduit à des « ***diagrammes de spéciation simplifiés »*** des métaux en phase aqueuse puisque les processus de

complexation de ces polluants avec des ligands tels que la matière organique ou encore les sulfates et les carbonates n'ont pas été pris en compte. Les ligands inorganiques qui ont été considérés sont les chlorures compte tenu des concentrations non négligeables de ceux-ci mesurées parfois dans les eaux de ruissellement routier, comme a pu le montrer la synthèse bibliographique.

2.2.5 **Calculs**

Des facteurs de bioconcentration (FBC) et des facteurs de translocation (FT) ont été calculés afin d'évaluer d'une part la capacité d'une plante enracinée à absorber un métal à partir du sol et à accumuler celui-ci dans ses racines, et d'autre part afin d'évaluer la capacité de cette plante à transférer ce métal de ses racines vers ses parties aériennes (cf. section 1.3.4.3.2).

2.3 **RESULTATS**

2.3.1 **Concentrations des métaux lourds dans les eaux**

Les concentrations en métaux lourds mesurées dans les eaux du bassin de rétention sont généralement faibles, variant de 0,3 µg/L à 39,3 µg/L (Tableau 2-3). Les concentrations en nickel et en zinc sont les plus élevées tandis que celle du cadmium est inférieure à la limite de quantification (0,1 µg/L). Le cadmium, le nickel et le plomb figurent sur la liste des 33 substances chimiques identifiées comme étant prioritaires par la Directive Européenne 2008/105/CE pour l'obtention d'un bon état chimique des eaux de surface. Dans le cas de notre site d'étude, les concentrations de ces trois métaux sont inférieures aux valeurs seuils annuelles autorisées dans les eaux superficielles par ladite directive (0,08 à 0,25 µg/L pour le cadmium ; 20 µg/L pour le nickel et 7,2 µg/L pour le plomb).

Tableau 2-3 Concentrations métalliques dans les eaux du bassin de rétention (µg/L)

	Cd	**Cr**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**As**
Total (T)	< Lq	0,3	2,1	10,7	0,39	34,2	7,4
Dissous (D)	< Lq	0,3	1,6	10,1	1,45	39,3	4,4
Ratio D/T	-	1	0,76	0,94	-	-	0,59

Données fournies par l'IFSTTAR (Décembre 2008)
Lq : limite de quantification (µg/L)

Le chrome, le cuivre, le nickel et l'arsenic sont présents majoritairement sous forme soluble dans les eaux du bassin puisque les concentrations dissoutes mesurées pour ces métaux représentent plus de 60% de leur concentration totale (Tableau 2-3). Dans le cas du plomb, une erreur lors de la mesure des concentrations est probablement survenue puisque la concentration dissoute mesurée est supérieure à la concentration totale. En ce qui concerne le zinc, nous pouvons dire que les concentrations totale et dissoute sont identiques si l'on considère une erreur sur la mesure égale à ± 5 %. Le zinc est donc présent essentiellement sous forme dissoute. C'est le cas également du chrome et du nickel où les fractions métalliques dissoute et totale sont égales, ce qui indique que ces deux métaux sont présents dans les eaux du bassin uniquement sous forme soluble. Les spéciations chimiques en phase aqueuse déterminées pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn (Figures 2-6, 2-7, 2-8, 2-9 et 2-10) montrent qu'à pH=6,5 c'est-à-dire le pH mesuré au niveau du plan d'eau permanent, ces métaux sont majoritairement présents dans la colonne d'eau sous la forme de complexes chlorés solubles (50 – 100 % de la fraction métallique dissoute) et d'ions libres M^{2+} (11 – 50 % de la fraction métallique dissoute) (Tableau 2-4).

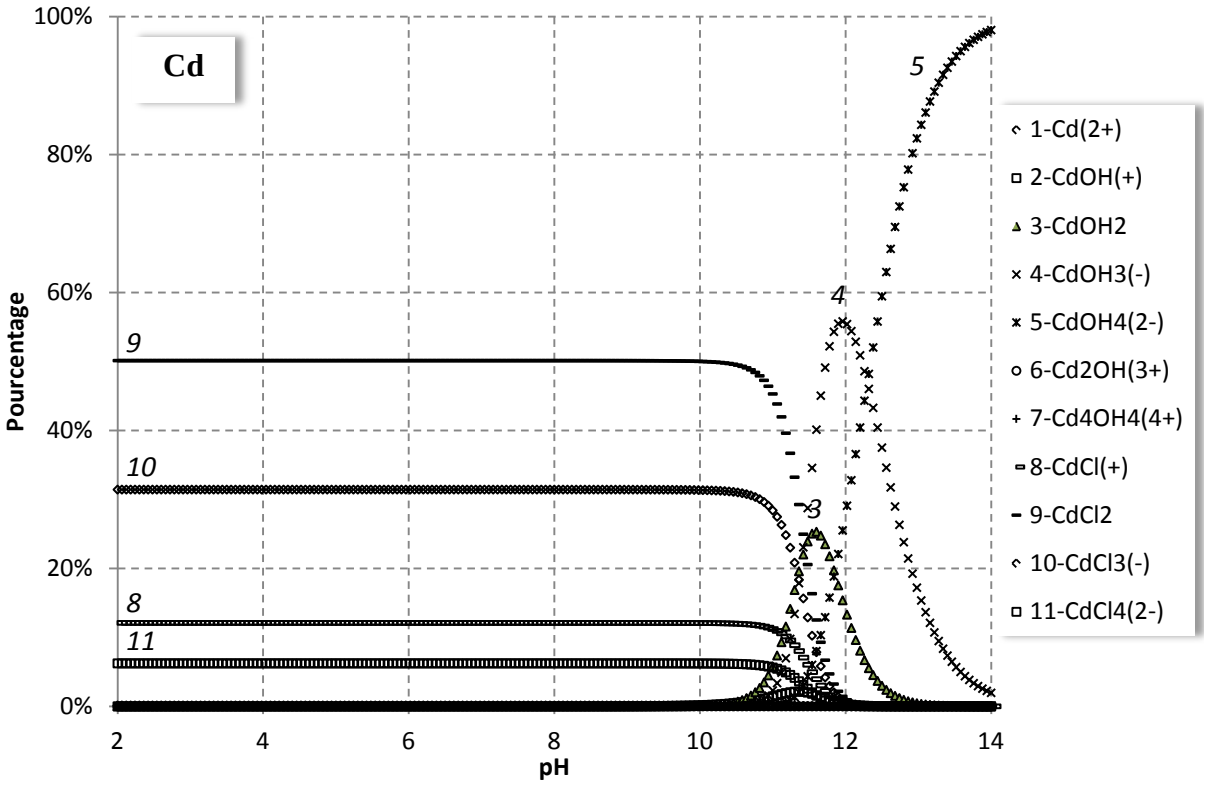


Figure 2-5 Diagramme de spéciation de Cd en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à la limite de quantification en SAA - Flamme (8,9 x 10^{-10} M) et [Cl^-]=2,8 mM

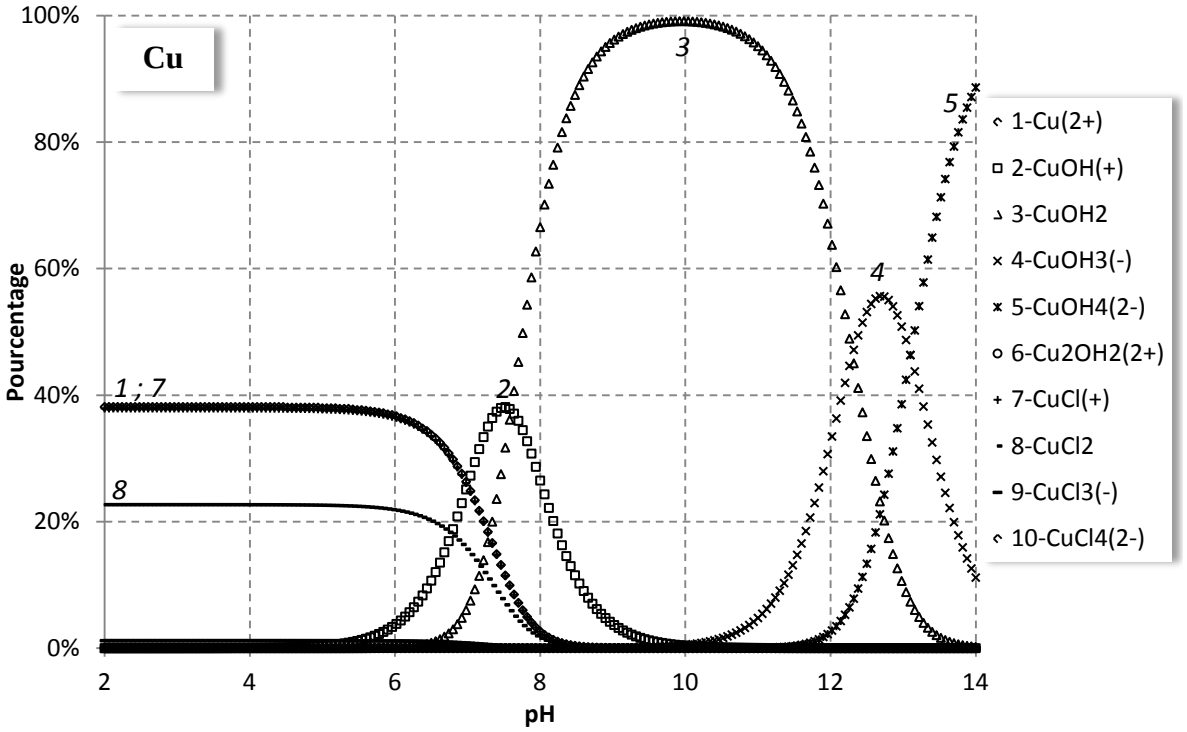


Figure 2-6 Diagramme de spéciation de Cu en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention (2,5 x 10^{-8} M) et [Cl^-]=2,8 mM

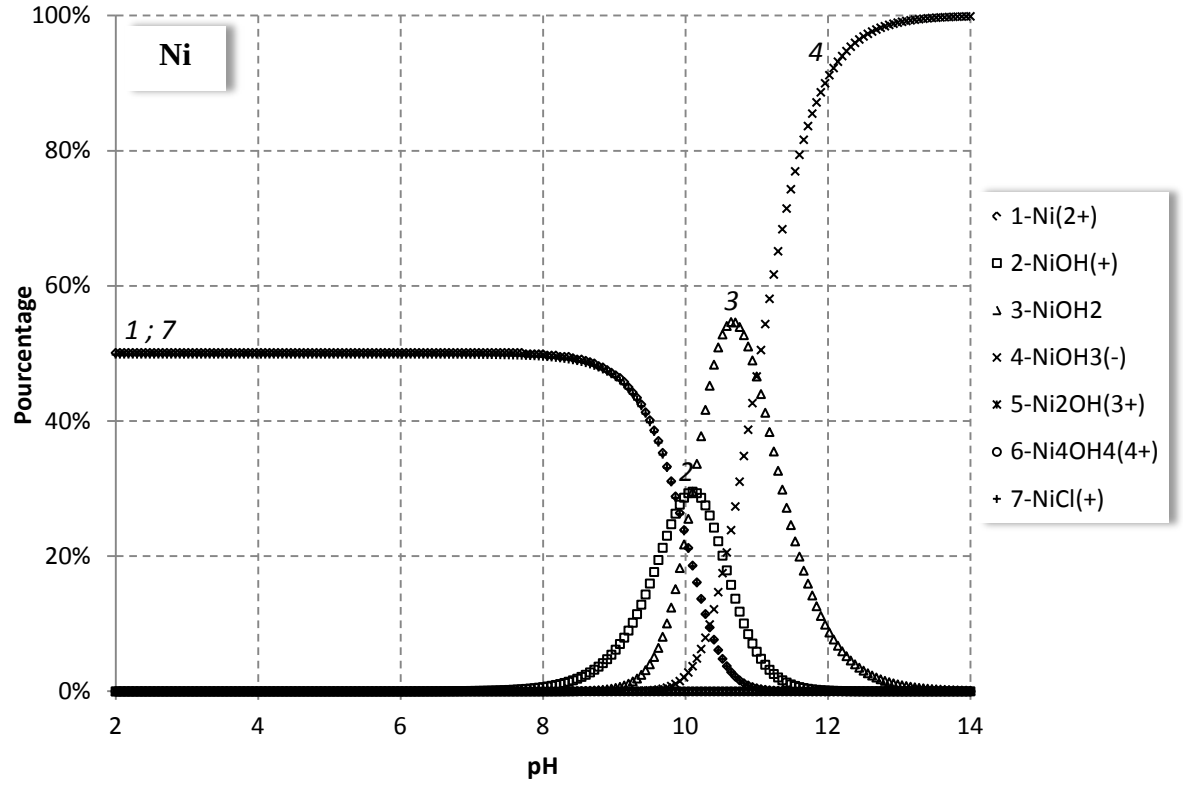


Figure 2-7 Diagramme de spéciation de Ni en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention (1,7 x 10^{-7} M) et [Cl^-]=2,8 mM

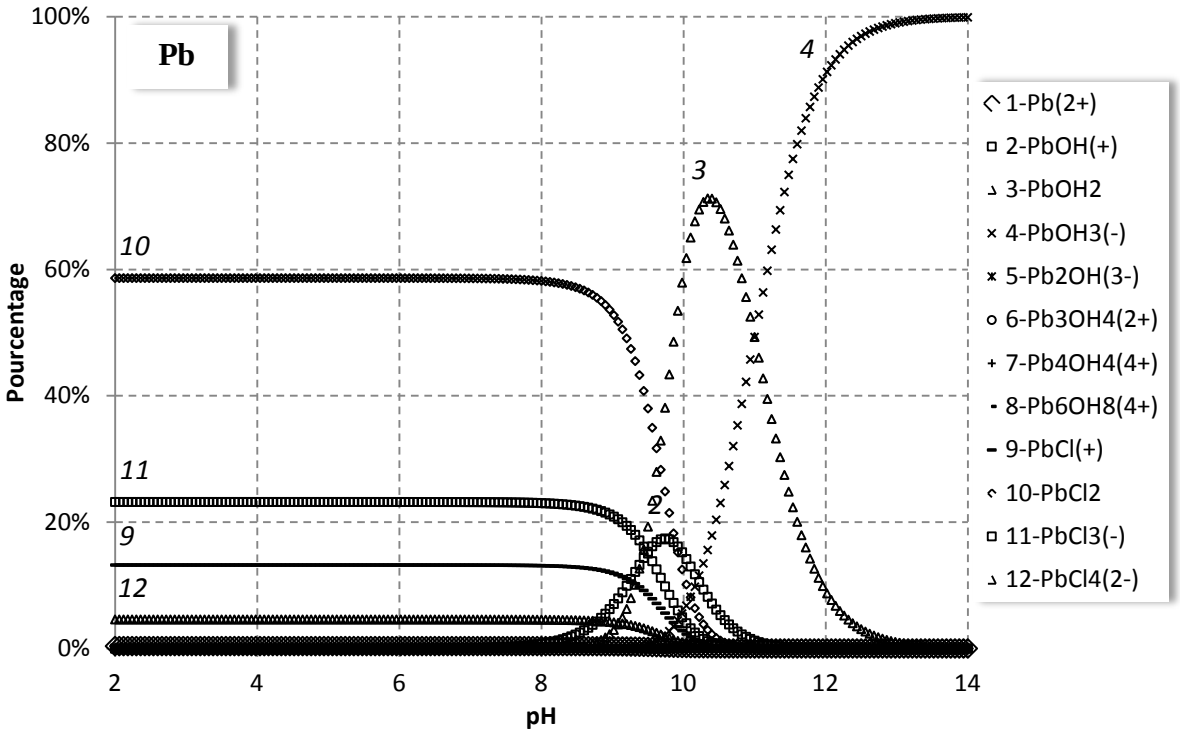


Figure 2-8 Diagramme de spéciation de Pb en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention ($7,0 \times 10^{-9}$ M) et $[Cl^-]$=2,8 mM

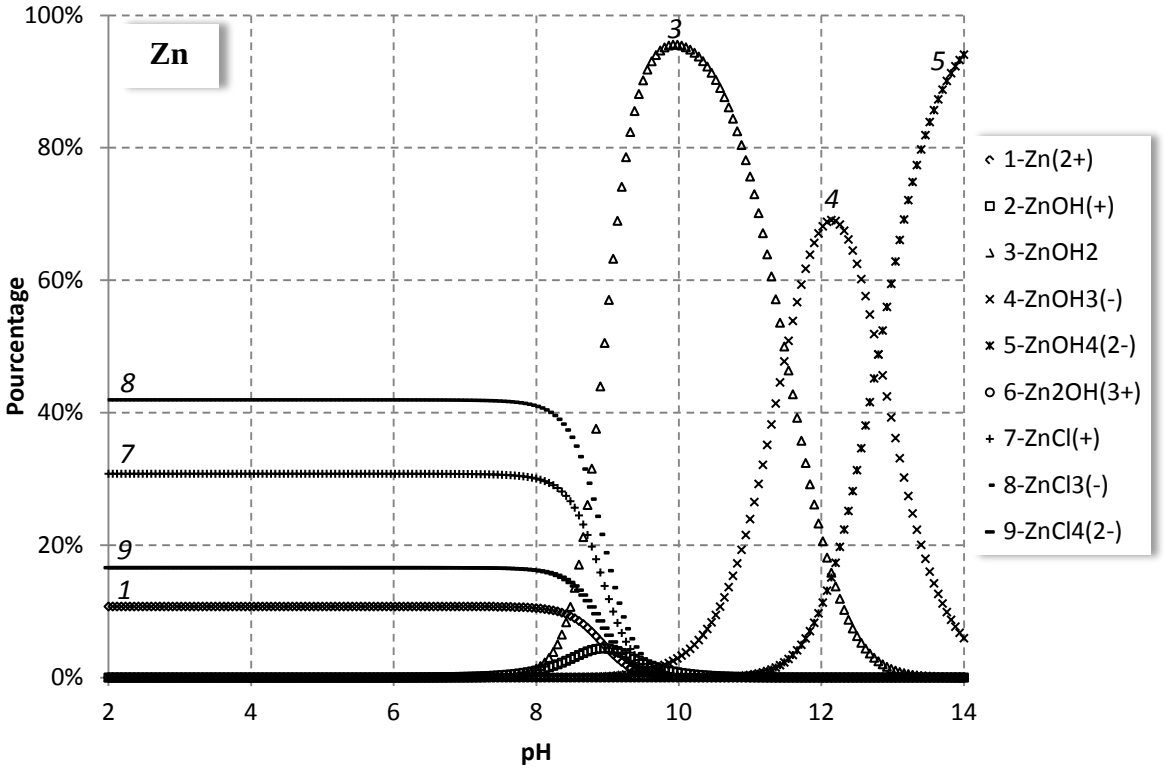


Figure 2-9 Diagramme de spéciation de Zn en fonction du pH, déterminé pout T= 25°C, I=0,01 M, une concentration en cuivre égale à celle mesurée dans le plan d'eau permanent du bassin de rétention ($6,0 \times 10^{-7}$ M) et $[Cl^-]$=2,8 mM

Tableau 2-4 Spéciation chimique du cadmium, du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc en phase aqueuse au pH mesuré dans les eaux du bassin de rétention c'est-à-dire pH = 6,5

Cadmium		**Cuivre**		**Nickel**		**Plomb**		**Zinc**	
Espèce	*%*	*Espèce*	*%*	*Espèce*	*%*	*Espèce*	*%*	*Espèce*	*%*
Cd^{2+}	0	Cu^{2+}	34	Ni^{2+}	50	Pb^{2+}	0	Zn^{2+}	11
$CdOH^{+}$	0	$CuOH^{+}$	11	$NiOH^{+}$	0	$PbOH^{+}$	0	$ZnOH^{+}$	0
$Cd(OH)_2$	0	$Cu(OH)_2$	1	$Ni(OH)_2$	0	$Pb(OH)_2$	0	$Zn(OH)_2$	0
$Cd(OH)_3^{-}$	0	$Cu(OH)_3^{-}$	0	$Ni(OH)_3^{-}$	0	$Pb(OH)_3^{-}$	0	$Zn(OH)_3^{-}$	0
$Cd(OH)_4^{2-}$	0	$Cu(OH)_4^{2-}$	0	Ni_2OH^{3+}	0	$Pb_2(OH)^{3+}$	0	$Zn(OH)_4^{2-}$	0
$Cd_2(OH)^{3+}$	0	$Cu_2(OH)_2^{2+}$	0	$Ni_4(OH)_4^{4+}$	0	$Pb_3(OH)_4^{2+}$	0	$Zn_2(OH)^{3+}$	0
$Cd_4(OH)_4^{4+}$	0	$CuCl^{+}$	34	$NiCl^{+}$	50	$Pb_4(OH)_4^{4+}$	0	$ZnCl^{+}$	31
$CdCl^{+}$	12	$CuCl_2$	20			$Pb_6(OH)_8^{4+}$	0	$ZnCl_3^{-}$	42
$CdCl_2$	50	$CuCl_3^{-}$	1			$PbCl^{+}$	13	$ZnCl_4^{2-}$	17
$CdCl_3^{-}$	31	$CuCl_4^{2-}$	0			$PbCl_2$	59		
$CdCl_4^{2-}$	6					$PbCl_3^{-}$	23		
						$PbCl_4^{2-}$	5		

2.3.2 **Concentrations des métaux lourds dans les sédiments et les sols**

Les concentrations en métaux lourds mesurées dans les sédiments du bassin varient entre 1,3 mg/kg (Cd) et 410 mg/kg (Zn) (Tableau 2-5). A notre connaissance, aucune réglementation n'existe à ce jour en ce qui concerne les charges polluantes contenues dans les sous-produits de l'assainissement pluvial de type sédiments. Cependant, les valeurs seuils imposées par la réglementation européenne pour les teneurs métalliques des sols destinés à subir un épandage de boues d'épuration (Directive 86/278/EEC) peuvent être utilisées comme référentiel (Tableau 2-5). Les concentrations métalliques mesurées dans les sédiments du bassin ne dépassent pas ces valeurs seuils, sauf dans le cas du nickel et du zinc. Il est à noter que les traces en arsenic observées dans les sédiments correspondent au fond pédogéo-chimique en arsenic de la zone géographique où se situe le site d'étude. Ce fond pédo-géochimique en

arsenic se définit comme la teneur en arsenic du sol résultant des évolutions naturelle, géologique et pédologique et excluant toute contribution anthropique. Notre partenaire scientifique, le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), rapporte des teneurs en arsenic dans les alluvions et les micaschistes de la zone d'étude comprises entre 20 et 100 mg/kg (cf. annexe 1).

Tableau 2-5 Concentrations métalliques (mg/kg) dans les sédiments du bassin de rétention

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As
	1,3	59	70	76	44	410	93
Valeurs seuils (mg/kg) admises dans les sols*	1-3	-	50-140	30-75	50-300	150-300	-

Données fournies par l'IFSTTAR (Décembre 2008)
**Sols agricoles destinés à subir des épandages de boues de STEP (Directive 86/278/EEC)*

Les concentrations échangeables en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans les échantillons de sol issus du prélèvement des plantes sont présentées dans le tableau 2-6. Ces concentrations sont comprises entre 0,1 et 0,3 mg/kg pour le cadmium, entre 8,1 et 10,7 mg/kg pour le nickel et entre 14,2 et 80,4 mg/kg pour le zinc.

Tableau 2-6 Concentrations échangeables en cadmium, en nickel et en zinc (mg/kg) mesurées dans les échantillons de sol issus du prélèvement des plantes

Point de prélèvement	Espèce	Cd	Ni	Zn
Arrivée 1	*Oenanthe* sp.	0,32	8,1	80,4
	Juncus sp.	0,17	10,7	14,2
Zone d'infiltration	*Typha* sp.	0,07	8,5	14,2

2.3.3 **Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc dans les plantes**

Les concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans les plantes collectées sur le bassin de rétention sont présentées dans le Tableau 2-7. Les teneurs métalliques mesurées dans les parties aériennes des plantes enracinées varient entre 0,01 et 0,2 µg/g pour Cd, entre 2,5 et 6,6 µg/g pour Ni et entre 23,9 et 106,4 µg/g pour Zn. Les concentrations métalliques mesurées dans les racines de ces plantes varient entre 0,02 et 0,15 µg/g pour Cd, entre 0,8 et

6,8 µg/g pour Ni et entre 26,2 et 67,5 µg/g pour Zn. Les teneurs en métaux lourds mesurées dans les plantes à feuilles flottantes sont : 0,3 – 0,9 µg/g; 29,8 – 39,8 µg/g et 356 µg/g pour Cd, Ni et Zn respectivement. Ces résultats indiquent que l'accumulation des métaux est plus importante dans le cas d'espèces végétales flottantes que dans le cas de plantes enracinées. *Juncus* sp. et *Typha* sp. accumulent les métaux lourds préférentiellement au niveau de leurs racines (FT > 1) tandis que *Oenanthe* sp. semble présenter une capacité à transférer le nickel et le zinc vers ses parties aériennes (FT < 1).

Les accumulations de cadmium, de nickel et de zinc les plus importantes dans le cas des espèces enracinées ont été observées dans les parties aériennes de *Juncus* sp. collectée à proximité de l'arrivée 1, dans les racines de *Typha* sp. collectée au niveau de la zone d'infiltration et dans les parties aériennes de *Oenanthe* sp. collectée à proximité de l'arrivée 1, respectivement. Plus la fraction métallique échangeable du sol est importante, plus les concentrations métalliques mesurées dans les tissus des plantes sont importantes (Figures 2-10 et 2-11).

Tableau 2-7 Concentrations métalliques dans les plantes (mg/kg) et facteurs de translocation (FT) calculés

Point de prélèvement	**Espèce**	**Cd**			**Ni**			**Zn**		
		R	PA	FT	R	PA	FT	R	PA	FT
Arrivée 1	*Oenanthe* sp.	0,02	0,01	2,0	0,8	2,5	0,3	26,2	106,4	0,2
	Juncus sp.	0,15	0,20	0,8	5,0	3,2	1,6	67,5	34,0	2,0
	Callitriche sp.1	-	0,33	-	-	29,8	-	-	355,9	-
Arrivée 2	*Callitriche* sp.2	-	0,90	-	-	39,8	-	-	355,5	-
Zone d'infiltration	*Typha* sp.	0,09	0,01	10,0	6,8	3,1	2,2	47,3	23,9	2,0
Sortie	*Juncus* sp.*	-	0,09	-	-	6,6	-	-	51,4	-

R : racines ; PA: parties aériennes ; FT : facteur de translocation

**Les concentrations en cadmium, nickel et zinc dans les racines de Juncus sp. collecté au niveau de la sortie n'ont pas pu être mesurées à cause de la présence de résidus de terre à la surface des racines difficiles à éliminer et qui auraient surestimé les mesures.*

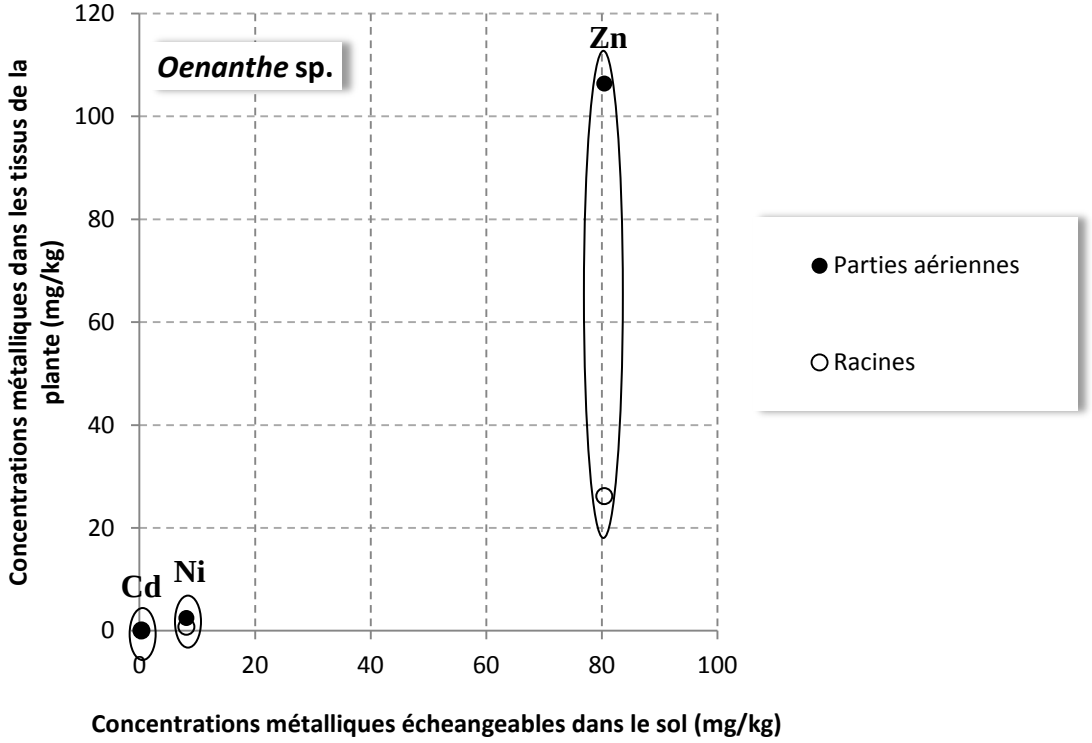


Figure 2-10 Evolution des concentrations en cadmium, en nickel et en zinc dans les racines et les parties aériennes de *Oenanthe* sp. en fonction des concentrations métalliques échangeables dans le sol

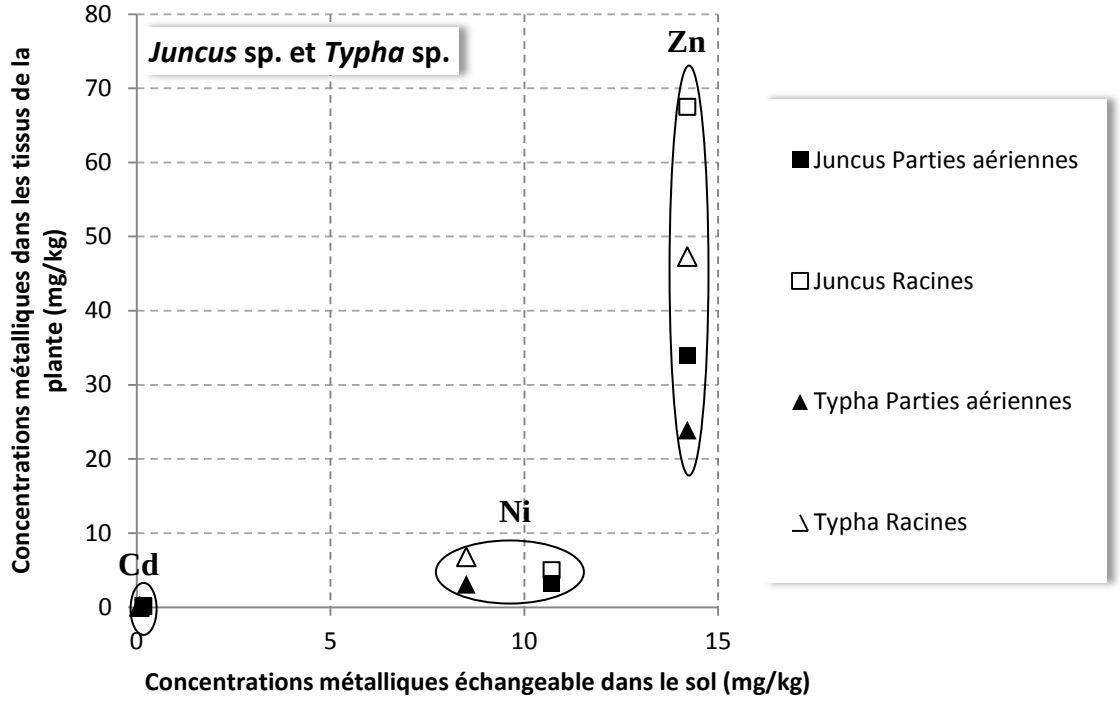


Figure 2-11 Evolution des concentrations en cadmium, en nickel et en zinc dans les racines et les parties aériennes de *Juncus* sp. et *Typha* sp.. en fonction des concentrations métalliques échangeables dans le sol

2.3.4 **Facteurs de bioconcentration du cadmium, du nickel et du zinc**

Les facteurs de bioconcentration définis comme étant les rapports des concentrations métalliques dans les plantes et dans le sol sont présentés dans le tableau 2-8. Ces facteurs varient entre 0,1 et 1,3 pour le cadmium, entre 0,1 et 0,8 pour le nickel et entre 0,1 et 4,8 pour le zinc. Les facteurs de bioconcentration les plus élevés ont été observés dans le cas de l'accumulation du zinc par *Juncus* sp. et *Typha* sp.. *Oenanthe* sp. présente les plus faibles facteurs de bioconcentration du cadmium, du nickel et du zinc. *Oenanthe* sp. accumule les métaux lourds suivant l'ordre : Zn > Cd, Ni tandis que *Juncus* sp. et *Typha* sp. accumulent les métaux lourds suivant l'ordre Zn > Cd > Ni.

Tableau 2-8 Facteurs de bioconcentration (FBC) du cadmium, du nickel et du zinc calculés pour l'accumulation de ces métaux par les espèces enracinées

Point de prélèvement	Espèce	Cd	Ni	Zn
Arrivée 1	*Oenanthe* sp.	0,1	0,1	0,3
	Juncus sp.	0,9	0,5	4,8
Zone d'infiltration	*Typha* sp.	1,3	0,8	3,3

2.4 DISCUSSION

2.4.1 **Répartition des métaux lourds entre l'eau et les sédiments du bassin**

Les concentrations métalliques mesurées dans les eaux du bassin sont globalement similaires à celles rapportées par Karlsson *et al.*, (2010) pour des eaux de ruissellement collectées au niveau de deux bassins de sédimentation enterrés et deux bassins de rétention à ciel ouvert, localisés en Suède. Les eaux acheminées vers ces ouvrages proviennent de routes, d'autoroutes, d'aires résidentielles, commerciales et industrielles (Tableau 2-9).

Tableau 2-9 Concentrations métalliques (µg/L) mesurées par Karlsson *et al.* (2010) dans des eaux de ruissellement collectées dans des bassins de sédimentation enterrés et des bassins de rétention à ciel ouvert

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Total	0,02 – 0,1	1,3 – 8,5	2,5 – 37,5	1,5 – 7,5	2 – 17	25 – 300
Dissous	0,0 – 0,1	0,02 – 0,1	1,0 – 7,5	1,5 – 2,8	0 – 1	25 – 150

Cependant les concentrations métalliques les plus élevées mesurées dans notre étude sont inférieures à celle rapportées par d'autres études (Yousef *et al.*, 1984; Barbosa et Hvitved-Jacobsen, 1999; Davis et Birch, 2010). Comme a pu le montrer la synthèse bibliographique, la nature de l'occupation des terres environnantes, le type de revêtement routier, l'intensité et la durée des évènements pluvieux, le trafic routier et l'importance des périodes de temps sec sont autant de facteurs qui peuvent influencer les teneurs métalliques des eaux de ruissellement routier. Les écarts entre les valeurs mesurées dans notre étude et celles rapportées par les autres études citées précédemment peuvent s'expliquer par une combinaison de tous ces facteurs.

Une répartition plus importante des polluants métalliques dans les sédiments plutôt que dans la phase aqueuse pourrait expliquer les faibles concentrations métalliques mesurées dans les eaux dans le cas de notre étude. Les travaux menés par Camponelli *et al.* (2010) montrent que des métaux lourds tels que le cuivre et le zinc se retrouvent majoritairement associés à la phase particulaire des eaux de ruissellement provenant d'un boulevard à Baltimore dont le trafic journalier moyen est d'environ 45 575 véhicules/jour. Cependant, Mangani *et al.* (2005) ont trouvé que le zinc, le cuivre et le plomb sont majoritairement associés à la fraction dissoute. Les résultats obtenus par Sansalone et Buchberger (1997) indiquent que Zn, Cd et Cu sont essentiellement présents sous forme dissoute dans les eaux de ruissellement tandis que Pb est majoritairement associé aux particules. Une telle variabilité dans la répartition des polluants métalliques dans les eaux de ruissellement d'une étude à l'autre n'est pas surprenante puisque la spéciation de ces polluants dépend fortement du pH des précipitations, de la salinité des eaux de ruissellement, de la nature des particules présentes dans ces eaux, du temps de contact des eaux à la surface des revêtements routiers et de la solubilité des métaux.

Seules les concentrations en nickel et en zinc mesurées dans les sédiments excèdent les valeurs limites imposées par la réglementation européenne pour les teneurs métalliques des sols destinés à subir un épandage de boues d'épuration (Directive 86/278/EEC). Selon les diagrammes de spéciation chimique en phase aqueuse, à pH=6,5 (pH mesuré au niveau du plan d'eau permanent), Ni et Zn sont les seuls métaux présents dans l'eau uniquement sous la forme d'espèces chargées (50% de Ni^{2+} et 50% de $NiCl^{+}$; 11% de Zn^{2+}, 31% de $ZnCl^{+}$, 42% de $ZnCl_3^{-}$ et 17% de $ZnCl_4^{2-}$) (Tableau 2-4). En faisant l'hypothèse que les espèces chargées sont plus susceptibles de s'adsorber à la surface des particules que les espèces neutres, la

spéciation chimique de Ni et Zn pourrait en partie expliquer le fait que ces deux métaux soient retrouvés en plus grande proportion dans les sédiments par rapports aux autres métaux lourds.

La concentration en plomb mesurée dans les sédiments (44 mg/kg) est faible si on la compare à celle rapportée par (Legret et Pagotto 1999). En effet, lors d'une campagne d'échantillonnage menée entre mars 1995 et février 1996, les auteurs ont mesuré une teneur en plomb égale à 314 mg/kg dans les sédiments d'un bassin de rétention recevant les eaux de ruissellement d'une autre section de l'autoroute A11 à Nantes. Le trafic routier journalier était d'environ 12 000 véhicules/jour dans les deux sens de circulation. Bien que les auteurs n'aient pas indiqué la présence de fossés enherbés en amont du bassin de rétention qui peuvent en partie retenir la pollution métallique, l'écart entre les charges polluantes observées au cours de leur étude et la nôtre peut également s'expliquer par l'interdiction de ce métal dans les carburants à destination du marché européen depuis l'année 2000 par les deux directives européennes 98/69/EC et 98/70/EC.

2.4.2 **Accumulation des métaux lourds par les plantes**

Les résultats obtenus dans cette étude confirment les observations déjà rapportées par plusieurs études sur l'accumulation des métaux lourds dans les tissus de plantes exposées à des environnements routiers. Les teneurs métalliques mesurées dans les plantes collectées dans le bassin de rétention sont : 0,01 – 0,9 mg/kg pour Cd, 0,8 – 39,8 mg/kg pour Ni et 23,9 – 106,4 mg/kg pour Zn. Ces valeurs sont en accord avec les données rapportées par Nabulo *et al.* (2006). En effet les auteurs ont mesuré dans les feuilles de *Amaranthus dubuis* collectées à proximité de grands axes routiers, des concentrations métalliques moyennes variant de 0,5 à 1,6 mg/kg pour Cd et de 23,8 à 74,3 mg/kg pour Zn. De plus, les facteurs de bioconcentration élevés observés en particulier chez *Juncus* sp. et *Typha* sp. suggèrent une biodisponibilité des métaux présents dans le sol puisque ces facteurs traduisent un transfert de ces polluants métalliques du sol vers les racines des plantes.

L'accumulation métallique par les plantes diffère d'une espèce végétale à l'autre mais aussi d'un tissu végétal à l'autre. Les résultats obtenus montrent que l'espèce à feuilles flottantes (*Callitriche* sp.) accumule davantage de métaux que les espèces enracinées (*Oenanthe* sp., *Juncus* sp. et *Typha* sp.). De plus, les données rapportées dans le Tableau 2-6 montrent que dans le cas des macrophytes aquatiques émergents (*Juncus* sp. et *Typha* sp.) les teneurs

métalliques des racines sont supérieures aux teneurs métalliques des parties aériennes. Ce résultat met en lumière une mobilité limitée de ces polluants une fois à l'intérieur du tissu végétal puisqu'ils semblent se concentrer principalement au niveau des racines. Ce résultat est en accord avec de nombreuses observations déjà rapportées (Mays et Edwards, 2001; Deng *et al.*, 2004; Almeida *et al.*, 2006; Chandra *et al.*, 2008; Sasmaz *et al.*, 2008; Almeida *et al.* 2011). Par exemple, les résultats de Sasmaz *et al.* (2008) montrent que les parties racinaires de *Typha latifolia* collecté à proximité d'un cours d'eau sujet à une pollution métallique contenaient plus de métaux que les parties aériennes. Deng *et al.* (2004) ont également observé que le plomb, le zinc, le cuivre et le cadmium accumulés par *Juncus effusus* collecté dans une noue contaminée étaient essentiellement répartis au niveau des parties racinaires comparé aux parties aériennes.

Les facteurs de translocation les plus faibles ont été observés dans le cas de l'accumulation du nickel et du zinc par *Oenanthe sp.* (Tableau 2-6). Ce résultat souligne la capacité de cette espèce à transférer les métaux de ces racines vers ses parties aériennes. L'étude menée par Deng *et al.* (2006) a également montré un meilleur transfert des métaux des racines vers les parties aériennes du dicotylédone *Oenanthe javanica* comparé à d'autres espèces de type monocotylédone. Selon les auteurs, ce phénomène pourrait s'expliquer par une différence anatomique entre le type dicotylédone et le type monocotylédone. De par leurs larges feuilles les dicotylédones présentent un taux de respiration supérieur à celui des monocotylédones à feuilles étroites, ce qui favoriserait le transfert des polluants métalliques des racines vers les parties aériennes.

Bien que les concentrations en cadmium mesurées dans les eaux et les sédiments aient été très faibles ($\leq$ Lq), une accumulation de ce métal par la végétation présente sur le bassin a été observée ($0{,}1 \leq$ FBC $\leq 1{,}3$). Contrairement au nickel et au zinc qui jouent un rôle essentiel dans la nutrition des végétaux et les processus enzymatiques, le cadmium est un métal hautement toxique qui peut affecter la croissance et le métabolisme des plantes. Selon Raskin et Ensley (2000) l'absorption de Cd par les plantes peut être expliquée par l'existence de compétitions entre Cd et Zn principalement à cause de leurs chimies proches. De plus, les études menées par Clemens (2006) et Verbruggen *et al.* (2009) précisent que l'absorption de Cd par les plantes semble avoir lieu au travers de canaux ioniques et de molécules transporteurs de zinc. Ces observations sont en accord avec la forte corrélation ($r^2 = 0{,}999$)

obtenue dans le cadre de notre étude entre les concentrations en cadmium et en zinc mesurées dans les racines des macrophytes enracinés (Figure 2-12).

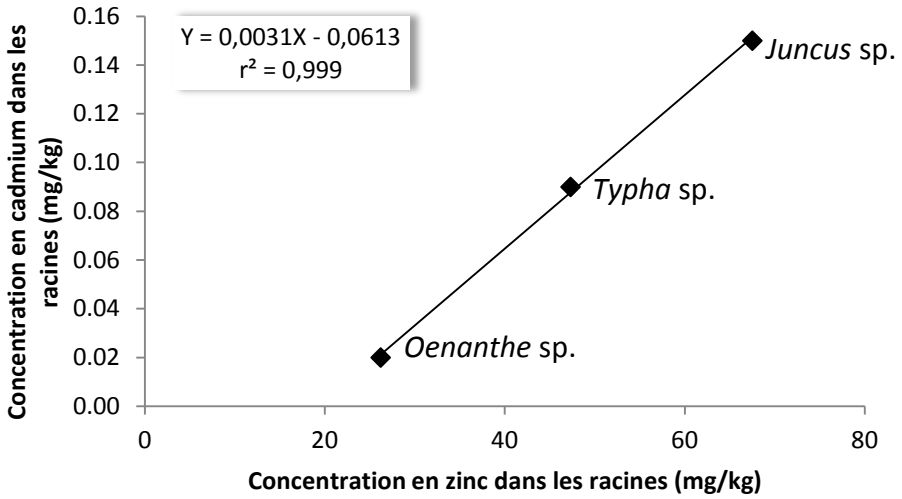


Figure 2-12 Corrélation linéaire identifiée entre les concentrations en cadmium et zinc mesurées dans les racines de *Oenanthe* sp., *Typha* sp. et *Juncus* sp.

2.4.3 **Les plantes aquatiques : bioindicateurs de la pollution métallique**

Notre étude a montré que les plantes aquatiques sont capables de fournir des informations complémentaires sur les niveaux de pollution métallique de leur environnement aquatique. L'augmentation des concentrations métalliques dans les tissus des plantes enracinées lorsque les concentrations métalliques échangeables du sol augmentent (Figures 2-10 et 2-11) montrent que les plantes reflètent parfaitement les niveaux de pollution auxquels sont exposés les milieux dans lesquels elles se développent. Par conséquent, les parties racinaires et aériennes des différentes espèces végétales prélevées sur le bassin de rétention se comportent comme des bioindicateurs de la pollution métallique. L'utilisation de plantes comme bioindicateurs de la pollution métallique aquatique est communément étudiée (Ali *et al.*, 1999; Demirezen et Aksoy, 2006; Bonanno et Giudice, 2010; Bonanno, 2011). Zhou *et al.* (2008) définissent un bioindicateur idéal comme un organisme vivant présentant les caractères suivants : (1) il peut accumuler de hauts niveaux de pollution sans risque de mortalité ; (2) il vit de manière sessile, représentant ainsi la pollution locale ; (3) il est suffisamment abondant et largement réparti pour permettre des échantillonnages répétés et des comparaisons ; (4) sa durée de vie est suffisamment longue afin de permettre des comparaisons entre différents stades (âges) de vie ; (5) il peut fournir des tissus ou des cellules cibles appropriés pour les

éventuelles recherches menées à l'échelle microscopique ; (6) il est facile à échantillonner et à multiplier au laboratoire ; (7) il survit dans l'eau ; (8) il occupe une place importante dans la chaîne alimentaire et (9) des relations de dose à effet peuvent être observées au sein de cet organisme. Selon les objectifs scientifiques ciblés, une espèce végétale aquatique présentant certains de ces caractères (1, 2, 3, 4,7, 9) suffirait à constituer un bioindicateur efficace pour assurer une biosurveillance de la pollution métallique véhiculée par les eaux de ruissellement routier et plus généralement urbain.

Les faibles facteurs de bioconcentration calculés pour *Oenanthe* sp. (0,1 ; 0,1 et 0,3 pour Cd, Ni et Zn respectivement) indiquent que cette espèce végétale ne peut être considérée comme un bon candidat dans le cadre des études relatives à la phytoremédiation de sites contaminés par une pollution métallique. En revanche, l'augmentation des concentrations métalliques dans les tissus de *Oenanthe* sp. lorsque les concentrations métalliques échangeables du sol augmentent permet d'envisager l'utilisation de cette espèce comme un bioindicateur des polluants métalliques. *Juncus* sp. et *Typha* sp. présentent des facteurs de bioconcentration élevés ($0,5 \leq FBC \leq 4,8$) et les concentrations métalliques dans les tissus de ces deux espèces augmentent également lorsque les concentrations métalliques échangeable du sol augmentent. Ce résultat souligne une utilisation possible de ces deux espèces à la fois pour des objectifs de phytoremédiation et de biomonitoring. De plus, comparé à *Oenanthe* sp., *Juncus* sp. et *Typha* sp. sont largement répartis dans les zones humides telles que les bassins de rétention des eaux de ruissellement, ce qui peut permettre des échantillonnages multiples et répétés ainsi que des comparaisons entre différents sites expérimentaux. De plus, les deux espèces sont des plantes aquatiques vivaces dont le cycle de vie est suffisamment long pour permettre des comparaisons à différents stades de croissance des plantes. Au regard de la définition d'un bioindicateur suggérée par Zhou *et al.* (2008), ces caractéristiques font de *Juncus* sp. et *Typha* sp. de meilleurs bioindicateurs de la pollution métallique aquatique que *Oenanthe* sp..

2.5 CONCLUSION

Cette étude vient confirmer la capacité des plantes aquatiques se développant dans des sites sujets à une pollution métallique à accumuler les métaux dans leurs tissus. En accord avec de nombreuses études précédentes les racines de ces plantes présentent des accumulations métalliques plus importantes que dans le cas des parties aériennes. L'augmentation des

concentrations métalliques dans les tissus des plantes enracinées lorsque les concentrations métalliques échangeables du sol augmentent, a montré que les plantes aquatiques collectées dans cette étude reflètent parfaitement les niveaux de pollution auxquels sont exposés les milieux dans lesquels elles se développent. Par conséquent ces plantes, en particulier *Juncus* sp. et *Typha* sp. peuvent être utilisées comme des bioindicateurs afin de fournir des informations pertinentes sur la présence de polluants anthropogéniques mais en particulier des informations historiques concernant une pollution environnementale passée. De plus la biosurveillance des sites pollués par des métaux en ayant recours à des plantes aquatiques représente une approche passive, de faible coût et qui permettrait d'évaluer l'impact à long terme de la pollution urbaine sur la qualité de l'environnement.

Chapitre 3 EVALUATION DES PERFORMANCES EPURATOIRES DE DEUX MACROPHYTES AQUATIQUES MIS EN ŒUVRE DANS DES MARAIS FLOTTANTS POUR L'ELIMINATION DE LA POLLUTION METALLIQUE DISSOUTE PRESENTE DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT URBAIN

Dans ce chapitre nous nous proposons d'évaluer les performances épuratoires de marais flottants plantés avec deux espèces de macrophytes aquatiques (*Juncus effusus* et *Carex riparia*), sur l'élimination de la pollution métallique présente sous forme dissoute dans les eaux de ruissellement urbain et plus précisément routier. Cette étude réalisée à l'échelle du laboratoire est un travail préliminaire à la mise en place de tels systèmes flottants directement sur le bassin de rétention autoroutier décrit au chapitre précédent.

3.1 **INTRODUCTION**

Tel qu'il a été illustré dans la synthèse bibliographique, les bassins de rétention communément mis en œuvre en assainissement pluvial pour assurer un contrôle des flux d'eau générés par temps de pluie permettent également une élimination efficace de la pollution particulaire véhiculée par les eaux de ruissellement grâce à la sédimentation des particules. En revanche, ces ouvrages sont beaucoup moins efficaces en ce qui concerne l'élimination de la pollution métallique présente sous forme dissoute (Deschene, 2002). Il peut en résulter des problèmes d'ordre environnemental puisque cette fraction métallique dissoute est facilement biodisponible et peut s'avérer être toxique pour les organismes aquatiques (Kraal *et al.*, 2006). De plus, les résultats présentés dans le chapitre 2 ont montré que les macrophytes aquatiques ont la capacité d'accumuler les métaux au sein de leurs tissus, cette accumulation métallique étant plus importante dans les racines que dans les parties aériennes. Les résultats ont également indiqué que des espèces végétales flottantes telles que la Callitriche sembleraient accumuler de plus grandes quantités de métaux que des espèces enracinées.

Les marais flottants présentés dans la synthèse bibliographique pourraient être employés comme un procédé de traitement complémentaire afin d'améliorer les performances épuratoires des bassins de rétention des eaux de ruissellement comme l'ont souligné Headley et Tanner (2008). En effet, l'accumulation préférentielle des polluants métalliques au niveau du système racinaire des macrophytes aquatiques peut être pleinement exploitée en ayant recours à de tels systèmes flottants puisque les racines en suspension dans la colonne d'eau sont facilement récoltables. A ce jour, très peu d'études ont évalué l'application potentielle des marais flottants pour l'amélioration de la qualité des eaux de ruissellement en termes d'élimination des métaux lourds présents sous forme dissoute (Revitt *et al.*, 1997; Tanner et Headley, 2011). Dans l'étude menée par Revitt *et al.* (1997), les performances épuratoires de ces systèmes flottants ont été déterminées en réalisant un bilan massique des charges métalliques présentes dans la phase aqueuse uniquement. Seuls Tanner et Headley (2011) se sont intéressés à la contribution relative des plantes sur l'élimination des métaux en réalisant un dosage de ces polluants directement dans la biomasse végétale (racines, parties aériennes). Par conséquent, dans ce chapitre nous nous proposons:

(i) d'évaluer à partir d'essais menés à l'échelle du laboratoire la capacité des marais flottants à éliminer trois métaux lourds : le cadmium, le nickel et le zinc. Pour se faire ces métaux ont été dosés dans la phase aqueuse mais également dans les tissus des plantes (parties aériennes et racinaires) ;

(ii) de comparer les performances épuratoires de marais flottants mettant en œuvre deux espèces de macrophytes aquatiques émergents : *Juncus effusus* et *Carex riparia ;*

(iii) d'évaluer les performances de ces marais flottants lorsqu'ils sont soumis à des niveaux de pollution métallique faibles et plus élevés (fluctuations typiques des eaux de ruissellement routier) ;

(iv) de déterminer les contributions relatives des racines et des parties aériennes sur l'élimination des métaux lourds.

Il à noter que cette étude avait également pour but de vérifier la forte accumulation des métaux par les plantes dites flottantes en testant l'espèce *Hydrocharis morsus ranae*, qui est une plante flottante aussi connue sous le nom de grenouillette. Cependant, il nous a été difficile de faire croître cette espèce dans les conditions expérimentales décrites ci-après.

3.2 MATERIELS ET METHODES

3.2.1 Dispositif expérimental

Pour les essais, des unités type « marais flottant » ont été construites à partir de flotteurs circulaires (diamètre 22,5 cm) faits en polystyrène extrudé. Ce matériau a été utilisé comme matériau rigide, léger et flottant. Chaque flotteur circulaire a une épaisseur de 2 cm dans laquelle a été inséré un panier cylindrique de 10 cm de diamètre, réalisé à partir de grillage en polyéthylène (Figure 3-1).

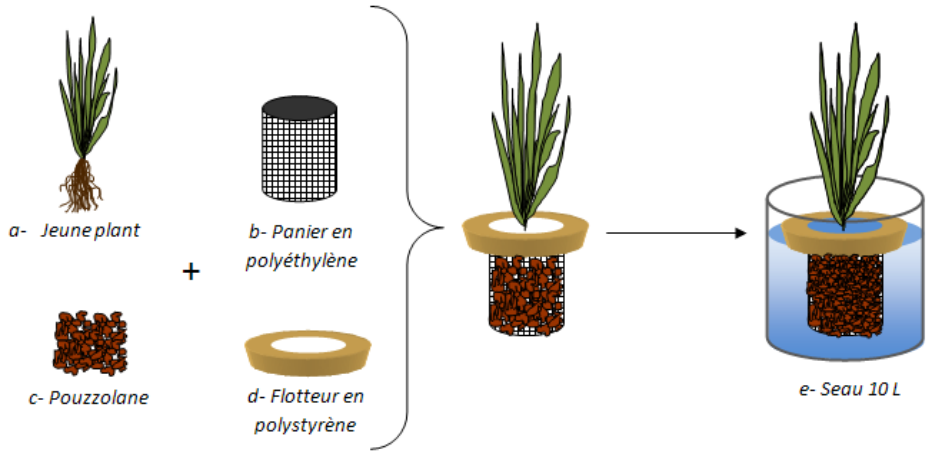


Figure 3-1 Représentation schématique d'un marais flottant

De la pouzzolane (roche volcanique) a été utilisée comme matrice d'ancrage et de stabilisation des plantes à l'intérieur du panier en polyéthylène. Ce matériau qui est plus léger que le gravier a été choisi de manière à alourdir le moins possible la structure flottante. Les plantes utilisées étaient de jeunes plants de *Juncus effusus* et *Carex riparia* achetés en pépinières (godets de 9 cm x 9 cm) (Figure 3-2). Chaque plant a été choisi de telle sorte que pour chaque espèce les plants soient approximativement de même taille. Le choix des plantes s'est orienté vers ces deux espèces parce que celles-ci sont des plantes aquatiques vivaces, typiques des zones humides et dont la taille des parties aériennes ne dépasse pas un mètre, permettant ainsi de diminuer les risques de déstabilisation et de retournement des petites unités flottantes en cas de vents forts (Tanner et Headley, 2011). De plus, rappelons que le jonc est une espèce que l'on retrouve naturellement présente autour du bassin de rétention des eaux de ruissellement décrit dans le chapitre 2.

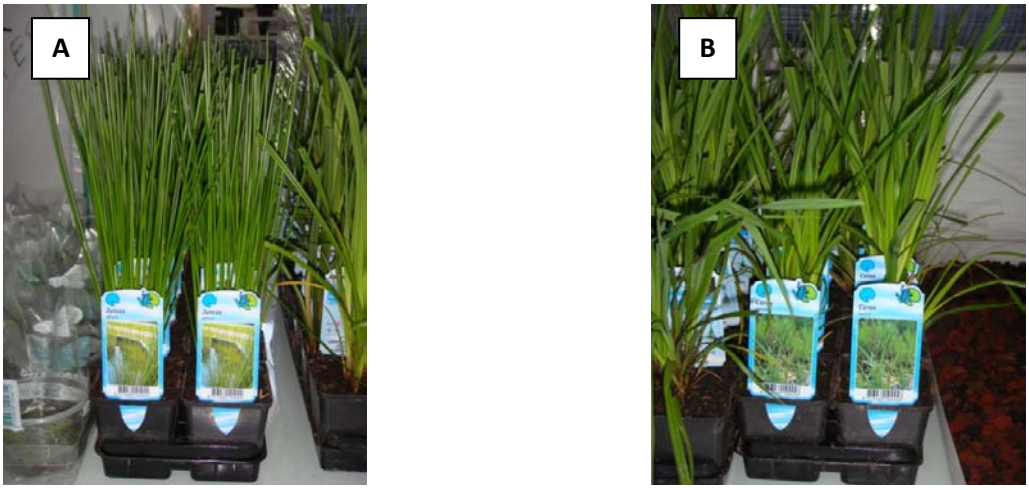


Figure 3-2 Photographies des plantes utilisées dans les marais flottants (A: *Juncus effusus*, B: *Carex riparia*)

Pour les besoins de l'essai, les jeunes plants ont été débarrassés de leur terre et les racines ont été rincées à l'aide d'eau d'adduction pour éliminer au mieux la terre résiduelle. Les marais flottants une fois plantés ont été positionnés en extérieur dans des seaux de 10 litres (Ø sup. x H = 266 mm x 265 mm) contenant 5 litres d'eau d'adduction. La surface externe des seaux a été recouverte de papier aluminium pour diminuer l'impact des rayons solaires et limiter ainsi le développement d'algues à l'intérieur des seaux. Les nutriments (N, P, K, Fe, Mn, Mg, Ca, S, Cu, Mo, B, etc…) nécessaires à la croissance des plantes ont été apportés par ajout de deux solutions nutritives A et B préparées à l'aide de produits chimiques de qualité analytique. Les compositions exactes de ces deux solutions ont été fournies par l'Institut de Recherche en Biologie Végétale de Montréal et sont présentées dans le tableau 3-1. Pour permettre une dissolution complète de tous les composés, les pH des solutions A et B ont été ajustés à pH 5 et pH 4 respectivement, à l'aide d'acide nitrique concentré. Les solutions A et B ont été ajoutées à l'eau de culture à raison de 5 ml/L.

Tableau 3-1 Composition chimique des solutions nutritives A et B (fournies par l'Institut de Recherche en Biologie Végétale de Montréal)

	Formule chimique	**Concentration (g/L)**
SOLUTION A		
Nitrate de calcium	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	100,0
Nitrate de potassium	KNO_3	56,4
Sulfate de fer	$FeSO_4.7H_20$	3,3
Nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	34,1
SOLUTION B		
Nitrate de potassium	KNO_3	56,4
Phosphate monopotassique	KH_2PO_4	52,1
Nitrate de magnésium	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	99,7
Sulfate de cuivre	$CuSO_4.5H_2O$	0,05
Sulfate de manganèse	$MnSO_4.4H_2O$	1,8
Molybdate de sodium	$NaMoO_4.2H_2O$	0,015
Borax	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	0,65

Après une semaine d'acclimatation, les plantes ont été exposées à différentes concentrations métalliques. Celles-ci sont présentées dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 Conditions métalliques auxquelles ont été soumises *Juncus effusus* et *Carex riparia*

Conditions opératoires	**Cd**		**Ni**		**Zn**	
	µg/L	*µg*	***µg/L***	*µg*	***µg/L***	*µg*
(1) Contrôle	**0**	0	**0**	0	**0**	0
(2) Faible concentration	**10**	50	**10**	50	**40**	200
(3) Forte concentration	**200**	1000	**500**	2500	**2000**	10000

La condition opératoire 1 *(contrôle)* a été réalisée pour déterminer les teneurs métalliques initiales des plantes. La condition opératoire 2 *(faible concentration métallique)* correspond aux concentrations dissoutes en nickel et en zinc mesurées dans les eaux du bassin de rétention autoroutier décrit dans le chapitre 2 (Tableau 2-3). La concentration dissoute en cadmium mesurée dans ce bassin étant inférieure à la limite de quantification (Tableau 2-3), nous avons fixé de manière arbitraire la concentration de ce métal à 10 µg/L pour les besoins de l'essai. La condition opératoire 3 *(forte concentration métallique)* correspond aux valeurs limites imposées par la réglementation européenne pour les rejets dans les eaux superficielles (EU Water Framework Directive, 2000). Ces valeurs seuils ont été considérées pour simuler des charges polluantes plus élevées telles que des concentrations métalliques d'un « premier flot d'orage » en milieu routier après une longue période de temps sec.

Les ions métalliques ont été ajoutés à l'eau de culture par addition de solutions de cadmium, de nickel et de zinc préparées en dissolvant les sels inorganiques correspondants ($CdCl_2.H_2O$, $NiSO_4.6H_2O$ et $ZnSO_4.7H_2O$) avec de l'eau déminéralisée. Les apports métalliques dus aux solutions nutritives A et B ont été calculés et peuvent être considérés comme négligeables par rapport aux masses métalliques initiales appliquées. Pour chaque espèce et chaque condition métallique, 6 répliquats ont été opérés ce qui conduit à un nombre total de 36 marais flottants. De plus, afin de vérifier la contribution de la structure flottante (flotteur + panier + pouzzolane) sur la rétention des métaux, quatre marais flottants non plantés exposés aux conditions 2 et 3 ont également été mis en œuvre (Figure 3-3).

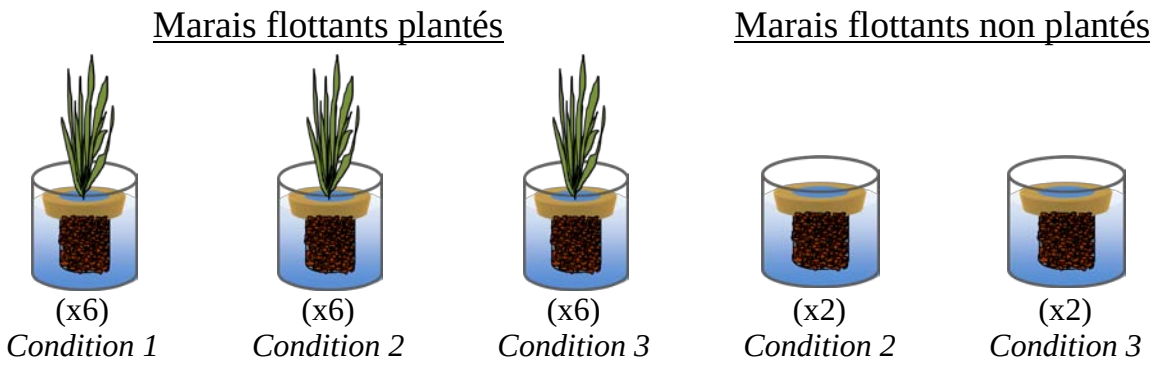


Figure 3-3 Schématisation du dispositif expérimental et des conditions opératoires testés

L'essai a été conduit de juin à septembre 2009, en extérieur, selon une disposition aléatoire des seaux présentée sur la figure 3-4. Nous avons opté pour une répartition aléatoire des plantes au sein d'un même groupe « espèce/condition métallique » afin de s'affranchir du facteur « taux d'ensoleillement journalier ». Durant la totalité de l'essai, la diminution du niveau d'eau dans les seaux due aux phénomènes d'évaporation et d'évapotranspiration a été palliée par ajout régulier d'eau d'adduction.

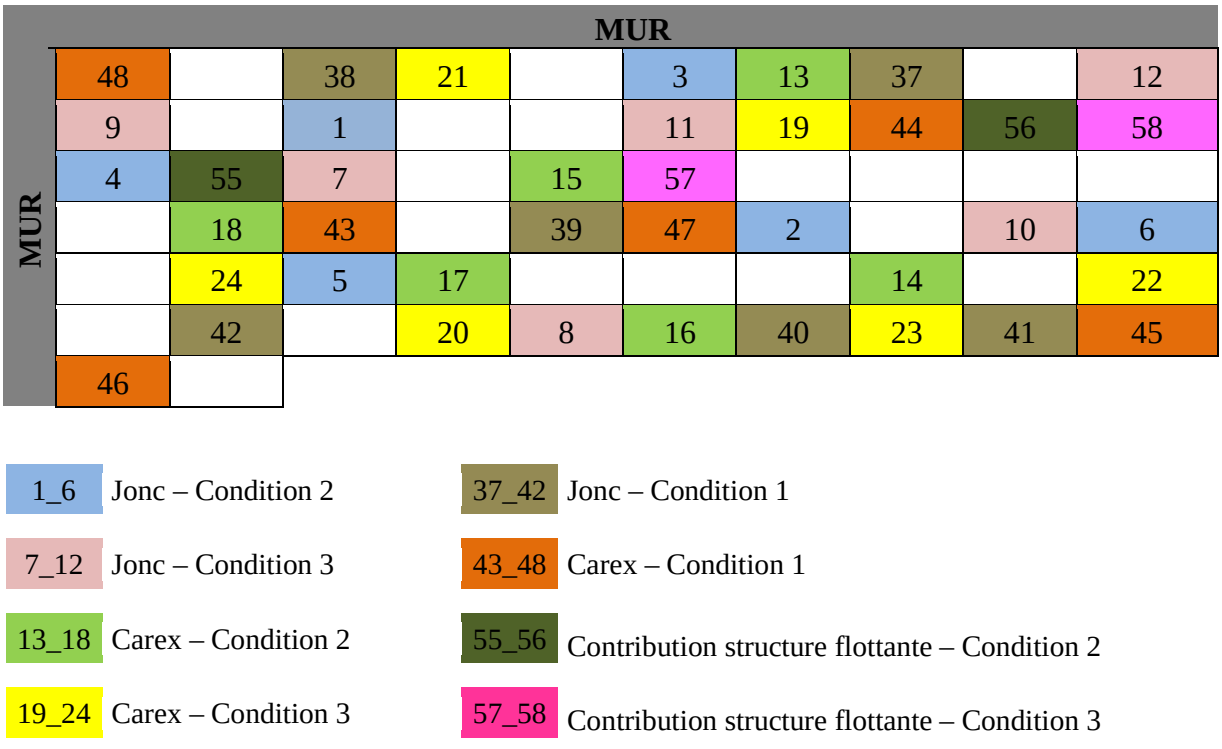


Figure 3-4 Positionnement aléatoire des 36 unités (seaux) de marais flottants entre juin et septembre 2009. Les cases blanches correspondent aux emplacements des seaux qui contenaient la plante flottante *Hydrocharis morus ranae* exposées aux conditions 1,2 et 3 (18 seaux). Pour des raisons encore inconnues à ce jour, cette espèce ne s'était pas développée.

3.2.2 **Echantillonnage et analyse de la biomasse végétale**

A la fin du mois de septembre, les plantes ont été récoltées puis rincées à l'aide d'eau d'adduction et d'eau déminéralisée pour éliminer les dépôts de poussière sur les parties aériennes et les éventuelles traces de métaux résiduels à la surface des racines. La biomasse végétale a été divisée en deux échantillons : les parties aériennes et les racines, définis dans ce chapitre comme étant la *« biomasse végétale totale récoltable »*. La partie centrale des plantes appelée collet et qui correspond au point où les parties aériennes rejoignent les parties racinaires, n'a pas été échantillonnée et non considérée pour son accumulation métallique. Ce choix a été fait pour tenir compte d'une possible application de ce type de systèmes flottants directement dans des bassins de rétention des eaux de ruissellement où, le collet serait conservé sur site pour permettre une repousse des plantes. Les parties aériennes et les racines ont été séchées à 105°C jusqu'à poids constant, pesées pour déterminer la masse de biomasse sèche récoltable produite. Les parties aériennes et racinaires sèches ont ensuite été calcinées et minéralisées selon le protocole décrit au chapitre 2, section II-3-c. Enfin, les concentrations en cadmium, en nickel et en zinc dans les tissus végétaux ont été déterminées en suivant la méthodologie décrite au chapitre 2, section II-3-d.

3.2.3 **Calculs et analyse statistique**

Les teneurs métalliques (µg) dans les parties aériennes et les racines des plantes ont été calculées selon l'équation suivante :

Teneur métallique (µg) = Concentration du métal dans les parties aériennes ou les racines (µg/g) x Masse de biomasse sèche (parties aériennes ou racines)

La quantité totale de métal accumulée (µg) dans les plantes (parties aériennes + racines) a été calculée pour mesurer la quantité totale de métal accumulée par la biomasse végétale récoltable (parties aériennes + racines). L'équation considérée pour ce calcul est la suivante :

Quantité métallique accumulée (µg) = Teneur du métal dans la biomasse végétale récoltable (µg) déterminée pour les conditions 2 et 3 – Teneur du métal dans la biomasse végétale récoltable (µg) déterminée pour la condition 1

Les effets d'espèce (*Juncus* ou *Carex*) et de concentration métallique initiale (condition 1, 2 ou 3) sur la production de biomasse végétale d'une part et d'autre part sur l'accumulation du cadmium, du nickel et du zinc par les plantes ont été évalués en réalisant une analyse statistique. Cette analyse a été conduite au travers des deux tests statistiques décrits au chapitre 1: l'analyse de variance à deux facteurs (ANOVA) et le test HSD de Tukey. Le seuil de significativité retenu pour cette analyse statistique est de 5 % c'est-à-dire $p \leq 0,05$.

3.3 RESULTATS

3.3.1 La biomasse végétale produite

Pour les trois conditions métalliques appliquées, un excellent développement racinaire ainsi que des parties aériennes verdoyantes et luxuriantes ont été observés pour les deux espèces végétales, comme le montrent les figures 3-5 et 3-6.

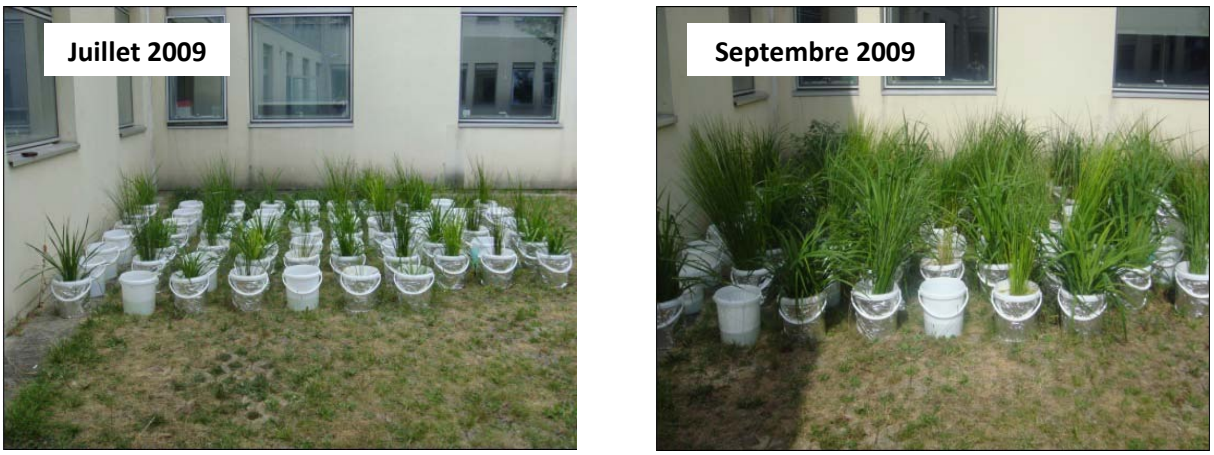


Figure 3-5 Photographies du dispositif expérimental prises en juillet 2009 et septembre 2009

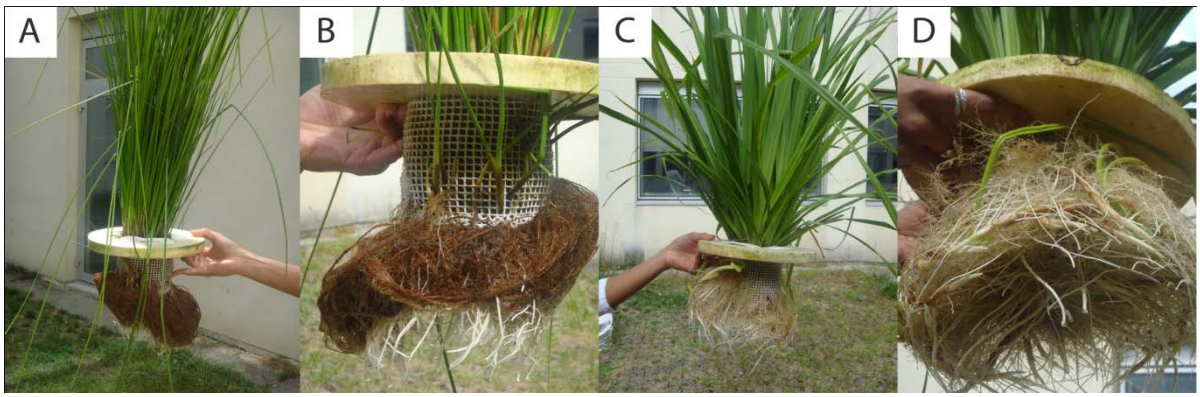


Figure 3-6 Photographies prises en septembre 2009 montrant le développement des tissus aériens et racinaires de *Juncus effusus* (A et B) et *Carex riparia* (C et D)

Les biomasses sèches récoltables (aériennes, racinaires et totales) exprimées en grammes, produites par *Juncus effusus* (noté ci-après *Juncus*) et *Carex riparia* (noté ci-après *Carex*) sont présentées dans le tableau 3-3. Une analyse de la variance réalisée pour évaluer l'effet d'espèce sur la production de biomasse montre que les deux espèces produisent significativement la même masse de racines (p = 0,29) mais des masses différentes de parties aériennes (p = 0,01) (Tableau 3-4). En d'autres termes, la probabilité que les masses racinaires des deux espèces soient égales est de 29 %. A l'inverse, la probabilité que les masses aériennes des deux espèces soient égales est seulement de 1%. Aussi la biomasse aérienne produite par le Carex est significativement plus élevée que celle produite par le Jonc.

Tableau 3-3 Biomasses sèches récoltables (aériennes, racinaires et totales) produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* à la fin de l'essai et exprimées en g

		Juncus effusus			***Carex riparia***		
	n	Biomasse aérienne	Biomasse racinaire	Biomasse totale	Biomasse aérienne	Biomasse racinaire	Biomasse totale
1	6	80 ± 21	90 ± 19	170 ± 39	113 ± 14	86 ± 14	199 ± 11
2	6	84 ± 16	92 ± 25	176 ± 41	93 ± 24	92 ± 25	185 ± 28
3	5	86 ± 29	85 ± 30	171 ± 59	105 ± 9	115 ± 10	220 ± 14
Moy	**17**	**83 ± 21**	**89 ± 23**	**172 ± 43**	**104 ± 19**	**96 ± 21**	**200 ± 23**

1, 2 et 3 : conditions métalliques initiales 1, 2 et 3 respectivement

n = nombre de répliquats

Tableau 3-4 Résultats de l'analyse de la variance réalisée pour déterminer les effets d'espèce, de concentration et d'interaction « espèce x concentration » sur la biomasse sèche produite par *Juncus effusus* et *Carex riparia*

Effet	**Biomasse aérienne**	**Biomasse racinaire**	**Biomasse totale**
Espèce (E)	+ *p = 0,01*	– *p = 0,29*	+ *p = 0,03*
Concentration (C)	– *p = 0,72*	– *p = 0,74*	– p = 0,84
Interaction (E x C)	– *p = 0,40*	– *p = 0,23*	– *p = 0,49*

+/– : effet significatif/non significatif (les résultats de l'ANOVA ont été considérés significatifs pour p < 0,05)

Les conditions métalliques testées au cours de l'essai n'ont pas affecté le développement des plantes puisqu'aucune différence significative sur les biomasses aériennes, racinaires et totales n'a été observée entre les plantes qui ont été exposées à une concentration métallique (conditions 2 et 3) et celles mises en culture sans métal (condition 1) (Tableau 3-3). La probabilité que les biomasses produites sous les conditions métalliques 1, 2 et 3 soient significativement égales est supérieure à 70 % aussi bien pour les parties aériennes que pour les racines (Tableau 3-4).

En tenant compte de la surface totale représentée par le flotteur (397 cm^2 soit 0,04 m^2), il est possible de déterminer pour chaque espèce, la surface racinaire moyenne développée sous la structure flottante. Ce système racinaire représente environ 2225 g/m^2 pour le Jonc et 2400 g/m^2 pour le Carex. Ces résultats ont été obtenus en appliquant l'équation suivante :

$$Système\ racinaire\ (g/m^2) = \frac{Biomasse\ racinaire\ moyenne\ (g)}{Surface\ du\ flotteur\ (m^2)}$$

3.3.2 **Teneurs métalliques résiduelles dans l'eau de culture**

Les teneurs métalliques résiduelles mesurées dans l'eau de culture à la fin de l'essai sont présentées dans le tableau 3-5 pour chaque condition métallique initiale et chaque espèce. Ces teneurs ont également été déterminées pour les marais flottants non plantés qui avaient été mis en œuvre afin d'évaluer la contribution de la structure flottante sur la rétention des métaux mais ne sont pas présentées ici car très variables d'un répliquat à l'autre.

Tableau 3-5 Teneurs métalliques résiduelles (µg) présentes dans l'eau de culture à la fin de l'essai

		Juncus effusus			***Carex riparia***		
	n	**Cd**	**Ni**	**Zn**	**Cd**	**Ni**	**Zn**
1	6	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq
2	6	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq	< Lq
3	5	6 ± 4	72 ± 44	46 ± 40	5 ± 3	189 ± 127	514 ± 219

1, 2 et 3 : conditions métalliques initiales 1, 2 et 3 respectivement

n = nombre de répliquats

Dans le cas des marais flottants plantés, les concentrations métalliques mesurées pour les conditions 1 et 2 sont inférieures aux limites de quantification et ce quelle que soit l'espèce

considérée. Sous la condition 3 (forte concentration métallique) des traces de cadmium, de nickel et de zinc sont encore présentes dans l'eau de culture à la fin de l'essai mais représentent moins de 8% des teneurs métalliques initiales appliquées. Dans le cas des marais flottants non plantés, la variabilité des concentrations métalliques résiduelles observée d'un répliquat à l'autre a été attribuée à un débordement éventuel de certains seaux lors d'épisodes pluvieux. En effet, n'étant pas plantés, le niveau d'eau à l'intérieur des seaux pour ces marais flottants n'a pas pu être régulé par l'évapotranspiration des plantes. Cette variabilité a été attribuée à un débordement éventuel de certains seaux lors d'épisodes pluvieux. En effet, n'étant pas plantés, le niveau d'eau à l'intérieur des seaux pour ces marais flottants n'a pas pu être régulé par l'évapotranspiration des plantes. Une seconde explication serait que la structure flottante en particulier la pouzzolane pourrait en partie contribuer à la rétention des métaux (Alemayehu et Lennartz, 2010). Pour vérifier cette hypothèse il aurait fallu réaliser au préalable des cinétiques d'adsorption du cadmium, du nickel et du zinc par la pouzzolane. Une troisième hypothèse peut également être formulée. En effet, au cours de l'essai un développement d'algues a été observé dans tous les seaux. Ces algues pourraient également participer à la rétention des métaux. Ces hypothèses mettent en exergue la pertinence de la méthodologie que nous avons choisi d'appliquer dans cette étude, à savoir : évaluer la contribution relative des plantes sur l'accumulation des métaux en dosant les teneurs de ces polluants directement dans la biomasse végétale.

3.3.3 **Accumulation des métaux par les plantes**

3.3.3.1 ***Accumulation par Juncus effusus***

Les résultats obtenus pour la condition métallique 1 (contrôle) indiquent que le Jonc contient initialement (condition 1) très peu de cadmium dans ses tissus (0,03 µg/g dans les parties aériennes et 0,05 µg/g dans les racines) (Tableau 3-6). Les concentrations initiales (condition 1) en nickel présentes dans les parties aériennes et les racines sont inférieures à 0,6 µg/g et d'environ 2 µg/g respectivement. Les concentrations initiales (condition 1) en zinc sont de 30 µg/g et 20 µg/g respectivement dans les parties aériennes et les racines. La teneur totale en cadmium mesurée dans les plantes qui ont été soumises à une pollution métallique (conditions 2 et 3) est significativement plus élevée que la teneur naturelle en cadmium du Jonc (Tableau 3-7 et Figure 3-7). Ce résultat montre la capacité de ce macrophyte à accumuler le cadmium dans ses tissus.

Tableau 3-6 Concentrations en cadmium, nickel et zinc exprimées en µg/g, mesurées dans les tissus aériens et les racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia*, pour les trois conditions métalliques testées

		Cd			Ni			Zn		
	n	Parties aériennes (PA)	Racines (R)	Ratio R/PA	Parties aériennes (PA)	Racines (R)	Ratio R/PA	Parties aériennes (PA)	Racines (R)	Ratio R/PA
J1	6	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,04	1,7	0,31 ± 0,11	2,3 ± 0,7	7,3	32 ± 7	21 ± 3	0,7
J2	6	0,11 ± 0,06	0,4 ± 0,1	3,3	0,27 ± 0,04	2,9 ± 1,0	10,6	26 ± 3	20 ± 1	0,8
J3	5	1,7 ± 1,3	5,3 ± 3,7	3,1	2,6 ± 0,7	62 ± 37	24,4	80 ± 1	57 ± 14	0,7
C1	6	0,01± 0,00	0,01 ± 0,00	1,0	0,7 ± 0,3	1,7 ± 0,3	2,4	15 ± 2	22 ± 5	1,5
C2	6	0,10 ± 0,07	0,12 ± 0,11	1,2	0,7 ± 0,23	1,7 ± 0,4	2,9	16 ± 7	29 ± 7	1,8
C3	5	0,18 ± 0,07	6,9 ± 4,6	38,3	3,0 ± 0,5	12 ± 5	4,1	32 ± 4	73 ± 34	2,3

J1, J2, J3: Juncus effusus soumis aux conditions métalliques 1, 2 et 3, respectivement

C1, C2, C3: Carex riparia soumis aux conditions métalliques 1, 2 et 3, respectivement

n : nombre de répliquat

Tableau 3-7 Accumulations totales du cadmium, du nickel et du zinc (exprimées en µg et en pourcentage de la masse métallique initiale ajoutée à l'eau de culture) par Juncus effusus et Carex riparia, pour chaque condition métallique testée.

		Cd			Ni			Zn		
	n	Teneur dans les plantes (µg)	Masse accumulée (µg)	Masse accumulée (%)	Teneur dans les plantes (µg)	Masse accumulée (µg)	Masse accumulée (%)	Teneur dans les plantes (µg)	Masse accumulée (µg)	Masse accumulée (%)
J1	6	7 ± 4	ns	ns	222 ± 43	ns	ns	4358 ± 562	ns	ns
J2	6	41 ± 10	34	68	246 ± 93	ns	ns	4345 ± 178	ns	ns
J3	5	567 ± 431	560	56	2382 ± 1431	2160	86	11565 ± 3562	7208	72
C1	6	1.0 ± 0.5	ns	ns	219 ± 48	ns	ns	3635 ± 462	ns	ns
C2	6	21 ± 10	19	38	214 ± 43	ns	ns	3751 ± 765	ns	ns
C3	5	824 ± 538	823	82	1716 ± 602	1497	60	11763 ± 1282	8128	81

J1, J2, J3: Juncus effusus soumis aux conditions métalliques 1, 2 et 3, respectivement
C1, C2, C3: Carex riparia soumis aux conditions métalliques 1, 2 et 3, respectivement
n : nombre de répliquat
ns : non significatif

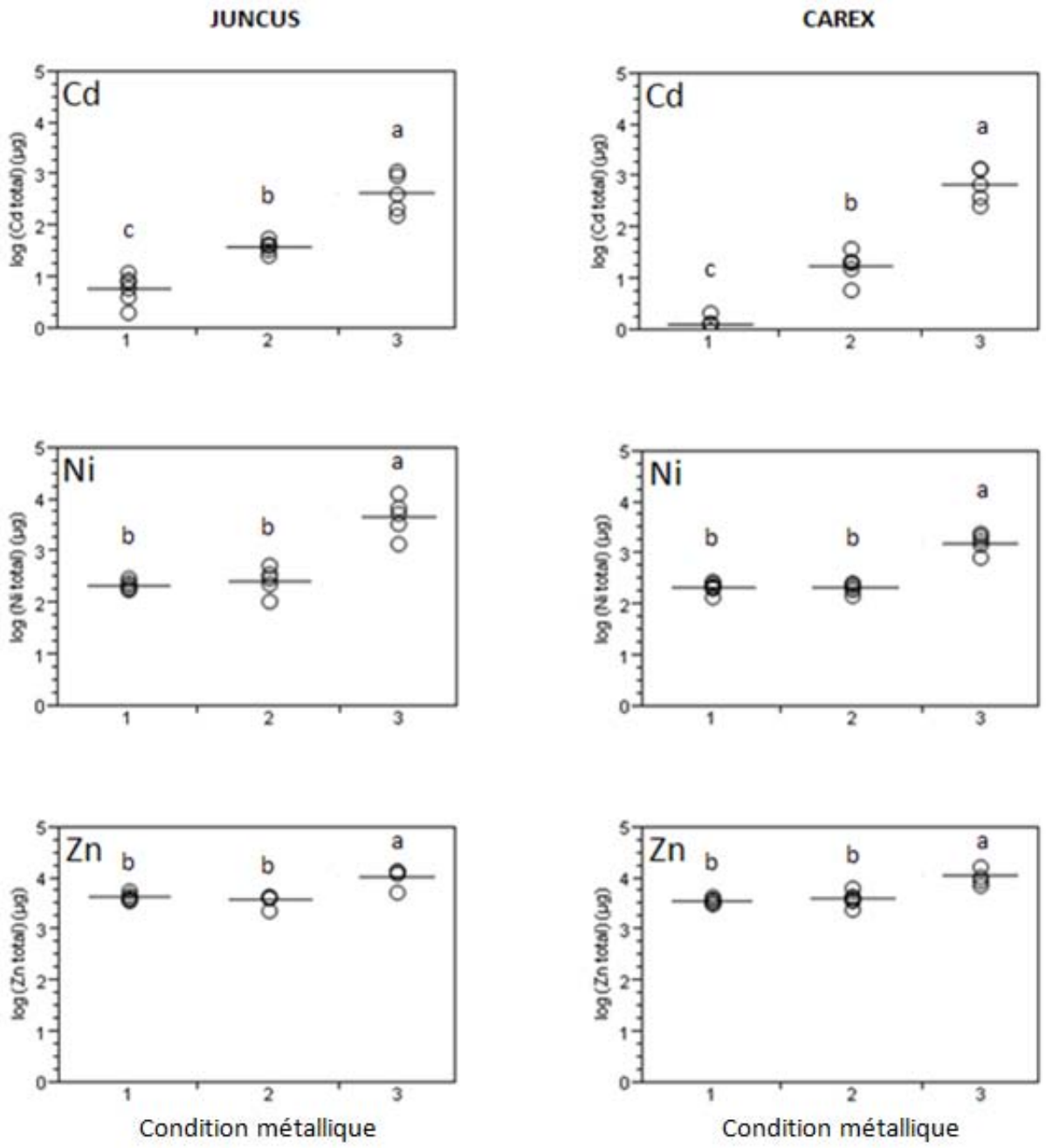


Figure 3-7 Teneurs totales en cadmium, nickel et zinc (exprimées en µg selon une échelle logarithmique) mesurées dans les parties aériennes et racinaires de *Juncus effusus* et *Carex riparia*, pour les trois conditions métalliques testées. Pour chaque condition les symboles (○) représentent les valeurs de chaque répliquat et les symboles (──) la valeur moyenne calculée. Seuls les résultats de l'analyse statistique opéré pour chaque espèce sur l'effet de concentration sont présentés sur le graphique (lettres a, b et c). Les niveaux qui ne sont pas connectés par la même lettre sont significativement différents. L'ensemble des résultats de l'analyse statistique est présenté dans le Tableau 3-8.

Les quantités de nickel et de zinc ajoutées à l'eau de culture pour la condition 2 au début de l'essai (50 µg et 200 µg respectivement) étaient si faibles comparées aux teneurs naturelles en nickel et en zinc du Jonc (222 µg et 4358 µg respectivement), qu'aucune accumulation significative de ces deux métaux n'est observée dans le cas de la condition opératoire 2 (Tableau 3-7 et Figure 3-7). En revanche, les résultats obtenus pour la condition métallique 3 montrent la capacité de l'espèce à accumuler le nickel et le zinc puisque les concentrations de ces deux métaux mesurées dans les plantes soumises à la condition 3 sont significativement plus élevées que les teneurs initiales en nickel et en zinc du Jonc (Tableau 3-7 et Figure 3-7). Les ratios « concentration métallique dans les racines / concentration métallique dans les tissus aériens » montrent que les accumulations du cadmium et du nickel sont plus élevées dans les racines du Jonc (ratio R/PA > 1) que dans les parties aériennes, alors que le zinc semble être accumulé préférentiellement au niveau des racines (ratio R/S < 1) (Tableau 3-6).

3.3.3.2 *Accumulation par Carex riparia*

Les concentrations initiales (condition 1) en nickel et en zinc mesurées dans les parties aériennes du Carex sont inférieures à 1 µg/g et d'environ 15 µg/g respectivement (Tableau 3-6). Les concentrations présentes initialement (condition 1) dans les racines sont de 2 µg/g pour le nickel et de 22 µg/g pour le zinc. De même que le Jonc, le Carex ne contient initialement (condition 1) que très peu de cadmium dans ses tissus (0,1 µg/g dans les racines et les parties aériennes) (Tableau 3-6). Les concentrations en cadmium mesurées dans les plantes soumises à la condition métallique 2 sont 10 fois plus élevées que la teneur initiale (condition 1) en cadmium du Carex. Ce résultat démontre la capacité de ce macrophyte à accumuler ce métal. Dans le cas des accumulations du nickel et du zinc, le même constat que celui fait pour le Jonc peut être fait: l'accumulation de ces deux métaux pour la condition 2 n'est pas significative si on la compare aux résultats obtenus pour la condition 1. Cependant les très fortes concentrations métalliques mesurées dans les plantes soumises à la condition 3 montrent que comme le Jonc, le Carex présente également la capacité d'accumuler le nickel et le zinc dans ses tissus. Les ratios « concentration métallique dans les racines / concentration métallique dans les parties aériennes » indiquent que les trois métaux sont préférentiellement accumuler au niveau des racines du Carex (ratio R/PA > 1).

3.3.3.3 *Comparaison des capacités d'accumulation métallique des deux espèces*

Exposés à la condition métallique 2, le Jonc et le Carex ont accumulé environ 34 µg et 19 µg

de cadmium respectivement. Aucune accumulation significative du nickel et du zinc n'a été observée chez les deux espèces, dans le cas de la condition 2. Pour la condition 3, le Jonc et le Carex ont accumulé environ 560 µg et 823 µg de cadmium, environ 2160 µg et 1497 µg de nickel, environ 7208 µg et 8128 µg de zinc, respectivement (Tableau 3-7). Les résultats de l'analyse statistique (ANOVA) (Tableau 3-8) montrent qu'il n'existe pas d'effet d'espèce sur l'accumulation du zinc (p = 0,6926) : aucune différence significative n'est observée entre le Jonc et le Carex, quelle que soit la condition métallique considérée (J3 = C3, J2 = C2 et J1 = C1). En revanche, dans le cas de l'accumulation du cadmium, une différence significative est observée entre les deux espèces (p = 0,0051). Les résultats du test HSD de Tukey montrent que cet effet d'espèce se manifeste dans le cas du cadmium uniquement à faible concentration (J3 = C3, J2 > C2 et J1 > C1). En ce qui concerne le nickel un effet d'espèce significatif est observé uniquement à forte concentration (p = 0,0087, J3 > C3, J2 = C2 et J1 = C1). En résumé, il existe un effet d'espèce sur l'accumulation du cadmium et du nickel mais pas sur l'accumulation du zinc.

Tableau 3-8 Résultats de l'analyse statistique (ANOVA et HSD de Tukey) réalisée pour déterminer les effets d'espèce, de concentration et d'interaction « espèce x concentration » sur l'accumulation des métaux par *Juncus effusus* et *Carex riparia*

	ANOVA			HSD de Tukey					
	Effet d'espèce (E)	**Effet de concentration (C)**	**Effet d'interaction (E x C)**	**J1**	**J2**	**J3**	**C1**	**C2**	**C3**
Cd	+ *(p=0,0051)*	+ *(p<0,0001)*	+ *(p=0,0024)*	D	B	A	E	C	A
Ni	+ *(p=0,0087)*	+ *(p<0,0001)*	+ *(p=0,0300)*	C	C	A	C	C	B
Zn	– *(p=0,6926)*	+ *(p<0,0001)*	– *(p=0,5956)*	B	B	A	B	B	A

J1, J2, J3: Juncus effusus soumis aux conditions métalliques 1, 2 et 3, respectivement

C1, C2, C3: Carex riparia soumis aux conditions métalliques 1, 2 et 3, respectivement

+/– : effet significatif/non significatif (les résultats de l'ANOVA ont été considérés significatifs pour p < 0,05)

Pour un métal donné, les lettres A, B, C, D et E sont liées aux teneurs métalliques totales (µg) mesurées dans les plantes (tissus aériens + racines) ; les niveaux qui ne sont pas connectés par la même lettre sont significativement différents (A > B > C > D > E).

L'effet de concentration montre que pour les deux espèces, dans le cas des conditions opératoires appliquées dans cette étude, plus la concentration métallique initiale est élevée plus les teneurs métalliques mesurées dans les plantes sont élevées. En effet quel que soit le métal considéré on a : J3 > J2 et J1 ; C3 > C2 et C1 (Tableau 3-8).

En ce qui concerne l'effet d'interaction « espèce x concentration », il ne se manifeste que dans le cas de l'accumulation du cadmium ($p = 0,0024$) et du nickel ($p = 0,0300$) (Tableau 3-8). Pour un métal donné, cette interaction traduit une influence de l'effet de concentration qui se manifeste différemment chez les deux espèces. L'effet de concentration est plus marqué chez le Carex pour l'accumulation du cadmium et plus marqué chez le Jonc pour l'accumulation du nickel (Figure 3-7).

3.4 DISCUSSION

3.4.1 Performances épuratoires des marais flottants

Si l'on compare les teneurs métalliques des plantes au début et à la fin de l'essai, l'accumulation des métaux par les plantes mises en œuvre dans les marais flottants varient de 38 % à 82 % pour le cadmium, de 60 % à 86 % pour le nickel et de 72 % à 82 % pour le zinc (Tableau 3-7). Tanner et Headley (2011) rapportent des efficacités de traitement satisfaisantes dans le cas de marais flottants utilisés pour l'élimination du cuivre et du zinc. Les auteurs ont utilisé pour leurs essais des plantes déjà arrivées à maturité : *Carex virgata* et *Juncus edgariae*. Les plantes ont été exposées à une concentration en cuivre de 10-17 µg/L et une concentration en zinc de 0,4-0,5 µg/L. Après 7 jours, les auteurs ont observé dans l'eau de culture une diminution de la concentration en cuivre comprise entre 65 et 75% et une diminution de la concentration en zinc égale à 40 %. Compte tenu des rendements épuratoires satisfaisants obtenus par Tanner et Headley (2011) au bout de 7 jours, on peut se poser la question de la pertinence de notre étude qui a été menée sur une période de trois mois. Les deux points marquants qui diffèrent entre les travaux de Tanner et Headley (2011) et les nôtres sont d'une part que dans leur étude les plantes ont été exposées à des concentrations métalliques plus faibles, et d'autre part les auteurs ont attendu que les plantes soient arrivées à maturité (10 mois) avant de les utiliser pour leurs essais. Dans notre cas, nous avons privilégié une accumulation des métaux durant la phase de croissance des plantes (3 mois). Aussi, il

semble assez difficile de pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par Tanner et Headley (2011) en termes de performances épuratoires des marais flottants.

3.4.2 **Modes possibles d'accumulation des métaux par les plantes**

Les marais flottants testés dans notre étude ont montré de fortes capacités d'accumulation des polluants métalliques aussi bien pour les métaux dits essentiels (Ni et Zn) que pour le cadmium qui est un élément toxique. Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, certains auteurs suggèrent que l'accumulation par les plantes des cations dits non essentiels a lieu principalement au travers des transporteurs moléculaires et des canaux ioniques typiques de Ca^{2+} , Fe^{2+}, Mn^{2+} et Zn^{2+} (Clemens 2006; Verbruggen *et al.* 2009). De plus, Yang *et al.* (2005) rapportent l'existence d'interactions compétitives entre le cadmium et le zinc principalement dues à leurs chimies proches pouvant expliquer l'absorption du cadmium par les plantes bien que ce métal soit considéré comme un élément non-essentiel et toxique.

3.4.3 **Tolérance des plantes vis-à-vis des concentrations métalliques appliquées**

Les marais flottants ont démontré une très bonne efficacité d'élimination des polluants métalliques aussi bien pour des concentrations métalliques faibles que pour des concentrations plus élevées. De plus en présence d'une charge polluante plus élevée (condition 3) aucun effet toxique n'a été observé sur la croissance des plantes. En effet quel que soit le métal considéré, aucune différence significative sur la production de biomasse végétale n'a été observée entre les trois conditions métalliques testées. Ce résultat souligne la capacité des deux espèces à tolérer des concentrations métalliques de l'ordre de la centaine de µg/L et voire du mg/L. Selon Wilkins (1978), la capacité d'une plante à tolérer un métal peut se mesurer au travers de « l'indice de tolérance IT ». Cet indice se calcule en mesurant l'élongation des racines de plantes mises en culture en présence et en absence d'ions métalliques toxiques :

$$IT\ (\%) = \frac{Longueur\ des\ racines\ en\ présence\ de\ métaux}{Longueur\ des\ racines\ en\ absence\ de\ métaux}$$

Dans l'étude menée par Zhang et al. (2010) aucune différence significative n'a été observée sur le taux de croissance de *Juncus subsecundus* exposé à 0, 5, 10 et 20 mg/L de cadmium durant 14 jours. Les auteurs rapportent un indice de tolérance égale à 80 % ce qui révèle la capacité de cette espèce à tolérer une pollution métallique.

Dans le cas de notre étude, l'indice de tolérance IT n'a pas pu être calculé à cause de l'enchevêtrement des racines. Celles-ci formaient un amas complexe et compacte, nous empêchant de mesurer correctement la longueur des racines.

Nos résultats ayant démontré la capacité du Jonc et du Carex à accumuler des métaux aussi bien à faible concentration métallique qu'à des concentrations plus élevées, des marais flottants mettant en œuvre ces deux espèces de macrophytes peuvent donc être envisagés comme traitement complémentaire pour affiner l'épuration des eaux de ruissellement urbain, où d'importantes fluctuations dans les niveaux de pollutions métalliques peuvent êtres observées.

3.4.4 **Sélection de la meilleure espèce végétale**

Nos résultats ont montré que le Jonc semble être un meilleur accumulateur de cadmium à faible concentration et un meilleur accumulateur de nickel à forte concentration que le Carex. En revanche, aucun effet d'espèce n'a été observé en ce qui concerne l'accumulation du zinc. Compte tenu de ces observations, aucune prédominance sur l'efficacité d'accumulation de ces trois métaux ne ressort clairement entre les deux espèces. Globalement, le Jonc et le Carex présentent des capacités à accumuler les métaux qui sont très proches. Nos résultats sont en accord avec les données rapportées par Samecka-Cymerman et Kempers (2001) qui montrent également des accumulations métalliques similaires pour les genres *Juncus* et *Carex*. En effet, les auteurs ont mesuré dans les parties aériennes de *Juncus effusus* et de *Carex remota* collectés à proximité d'un lac acide, 1,3 et 2,3 µg/g de cadmium, 11,1 et 8,2 µg/g de nickel et 39 et 25 µg/g de zinc, respectivement. Ils ont également mesuré 2,8 et 2,3 µg/g de cadmium, 23,0 et 13,0 µg/g de nickel ainsi que 37 et 95 µg/g de zinc, dans les parties aériennes de *Juncus bulbosus* et *Carex remota* collectés à proximité d'un second lac. Compte tenu du rôle important joué par la biomasse racinaire sur l'accumulation des métaux par les plantes comme nous l'avons illustré aux chapitres 1 et 2, les productions de biomasse racinaire proches observée chez Juncus et Carex dans le cadre de notre étude, peuvent en partie expliquer le fait que les deux espèces présentent des capacités d'accumulation similaires.

3.4.5 **Importance du réseau racinaire**

Nos résultats ont montré que l'accumulation du cadmium, du nickel et du zinc est principalement localisée au niveau des racines, aussi bien pour le Jonc que pour le Carex.

Comme il l'a été présenté au chapitre 1, cette accumulation des métaux plus importante au niveau des racines est largement rapportée dans la littérature (Samecka-Cymerman et Kempers, 2001; Almeida *et al.,* 2006; Sidenko *et al.* ,2007; Zhang *et al.* 2010). Suivant les deux définitions d'une espèce hyperaccumlatrice de métaux proposées par Baker et Brookes (1989) et Milner et Kochian (2008), *Juncus effusus* et *Carex riparia* ne peuvent pas être considérées comme des espèces hyperaccumulatrices. Cependant, si l'on considère une utilisation de ces deux espèces dans des marais flottants, celles-ci peuvent permettre une élimination efficace des métaux, puisque la biomasse racinaire en suspension dans la colonne d'eau est facilement récoltable. Dans le cadre de notre étude, les plus grandes contributions de la biomasse racinaire sur l'élimination des métaux ont été observées plus particulièrement pour l'accumulation du cadmium par le Jonc et l'accumulation du nickel par le Carex, et ce aux concentrations métalliques les plus élevées (condition 3). En effet, la collecte des racines en complément des parties aériennes après trois mois de croissance des plantes, a permis d'éliminer 38 fois plus de cadmium et 24 fois plus de nickel. Dans le cas d'une éventuelle application de ce type de système flottant directement à la surface de bassins de rétention, une accumulation des métaux encore plus importante peut vraisemblablement être envisagée lors de la repousse des plantes l'année suivant la mise en place du dispositif. En effet après une période d'acclimatation des plantes aux conditions environnementales, il est possible de s'attendre à une plus grande production de biomasse totale, induisant de ce fait une élimination des métaux plus importante.

Au regard du rôle clé joué par la biomasse racinaire sur les performances épuratoires des marais flottants, l'utilisation de macrophytes aquatiques présentant un développement racinaire et une surface racinaire élevés devrait être privilégiée. Par exemple, De Stephani et al. (2010) ont utilisé des plants de *Typha latifolia*, *Iris pseudocorus* et *Phragmites australis* dans des marais flottants pour l'élimination de l'azote, du phosphore et de la demande chimique en oxygène (DCO) dans des eaux usées urbaines en Italie. Ces espèces ont été choisies pour leurs capacités épuratoires élevées, dans un but esthétique, mais aussi pour leurs larges systèmes racinaires : 801 g/m^2, 2176 g/m^2 et 3739 g/m^2 pour *Iris pseudocorus*, *Phragmites australis* et *Typha latifolia*, respectivement. Les systèmes racinaires développés par *Juncus effusus* (2225 g/m^2) et *Carex riparia* (2400 g/m^2) dans le cas de notre étude sont assez proche de celui décrit par De Stephani *et al.* (2010) pour *Phragmites australis* (2176 g/m^2). Billore et Prashant (2008) ont également eu recours à une espèce de roseau pour son

large système racinaire, *Phragmites karaka*, dans des marais flottants mis en œuvre dans une rivière en Inde.

3.5 CONCLUSION

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont permis de montrer que l'utilisation des marais flottants comme traitement complémentaire pour l'épuration de la pollution métallique dissoute véhiculée dans les eaux de ruissellement urbain représente une technologie prometteuse. Bien que *Juncus effusus* et *Carex riparia* ne soient pas considérées comme des plantes hyperaccumulatrices de métaux, les résultats ont démontré que ces deux espèces peuvent conduire à élimination importante des polluants métalliques dissous, puisque la biomasse racinaire où l'accumulation métallique est la plus élevée est facilement récoltable. Compte tenu du rôle clé joué par le système racinaire sur les performances épuratoires des marais flottants, des investigations complémentaires permettraient d'évaluer les performances de macrophytes aquatiques présentant un système racinaire plus développé (*Typha latifolia* par exemple), une surface racinaire élevée et un fort taux de croissance.

Au regard des résultats obtenus dans cette étude, l'implantation de ces systèmes flottants directement à la surface d'un bassin de rétention tel que celui présenté au chapitre 2 peut vraisemblablement être envisagé. Une étude à échelle réelle permettrait ainsi de mieux appréhender certains points :

- la faisabilité technique de l'installation d'un tel dispositif à l'échelle d'un bassin autoroutier existant ;
- les performances épuratoires du dispositif en conditions réelles (flux hydrauliques, charges polluantes, conditions météorologiques) ;
- et le comportement à moyen terme du dispositif en conditions réelles (résistance aux conditions météorologiques).

Chapitre 4 MISE EN ŒUVRE DE MARAIS FLOTTANTS DANS UN BASSIN DE RETENTION AUTOROUTIER

Dans ce chapitre nous nous proposons d'évaluer la faisabilité technique d'implanter des marais flottants directement à la surface de bassins de rétention des eaux de ruissellement déjà existants. L'adaptation et la résistance aux conditions environnementales (hydroponie, flux hydrauliques, charges polluantes) des macrophytes aquatiques mis en œuvre dans ces systèmes flottants est également abordée. L'accumulation des métaux par les plantes, en particulier le cadmium, le nickel et le zinc pour les mêmes raisons que celles évoquées aux chapitres précédents, est évaluée au travers d'une mesure de ces polluants à la fois dans les parties aériennes et les racines des plantes. Enfin, l'influence du biofilm microbien se développant à la surface des racines, sur la rétention des polluants est également appréhendée.

4.1 INTRODUCTION

Les résultats obtenus à partir de l'étude menée en microcosmes (chapitre 3) ont montré que les marais flottants peuvent être considérés comme des systèmes efficaces pour l'élimination de la fraction métallique dissoute présente dans les eaux de ruissellement. Néanmoins, le développement d'un tel procédé de traitement a pour finalité sa mise en œuvre in situ, directement à la surface de bassins de rétention déjà existants. Quelques études rapportent déjà l'application de tels systèmes flottants à la surface de bassins de rétention des eaux de ruissellement (aéroport, quartiers résidentiels) (Revitt *et al.*, 1997; Kerr-Upal *et al.*, 2000) ou encore à la surface de lacs ou de rivières eutophisés (Garbett, 2005). Sur le plan technique, il n'y a pas de dimensionnement standard prévu pour ces systèmes flottants. Cependant, certains auteurs recommandent que le choix des matériaux sélectionnés pour la construction de ces plateformes flottantes tienne compte de plusieurs critères qui sont : la durabilité dans le temps, la fonctionnalité, la résistance aux conditions environnementales, le poids, la flottabilité et le type d'ancrage (Kerr-Upal *et al.* 2000).

Les polluants généralement ciblés dans les études rapportant l'utilisation de ces systèmes flottants dans un but de traitement, sont principalement la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biochimique en Oxygène (DBO_5), les nutriments (N et P) et les matières en suspension (MES). Seul Revitt *et al.* (1997) se sont intéressés aux métaux lourds mais les performances épuratoires des marais flottants ont été évaluées en réalisant un bilan massique des concentrations métalliques uniquement dans la phase aqueuse. De plus, à notre connaissance, aucune étude ne s'est penchée à ce jour sur le rôle joué sur la rétention des polluants par le biofilm microbien qui se développe à la surface des racines en suspension dans la colonne d'eau. Compte tenu du nombre limité des études menées à pleine échelle et des données manquantes sur l'accumulation des métaux par ces systèmes en conditions réelles, cette partie du travail a pour but de fournir des données complémentaires afin:

- de vérifier la faisabilité technique d'une implantation des marais flottants directement à la surface de bassins de rétention des eaux de ruissellement,
- d'évaluer l'accumulation des métaux en conditions réelles par les deux espèces végétales testées au préalable lors de l'essai mené en microcosmes, à savoir *Juncus effusus* et *Carex riparia*,
- et de mesurer l'activité microbiologique à la surface des racines pour appréhender le rôle éventuel joué par le biofilm microbien sur la rétention des polluants.

4.2 MATERIEL ET METHODES

4.2.1 Dispositif expérimental

Trois marais flottants ont été implantés sur le bassin de rétention autoroutier présenté au chapitre 2. Chaque radeau représente une surface de 1,5 m^2 (125 cm x 120 cm) (Figure 4-1). La flottabilité est assurée par un cadre en PVC (diamètre : 63 mm) et deux plaques de polystyrène extrudé (125 x 60 x 2 cm). Les plaques sont maintenues par trois barres transversales en PVC (diamètre : 32 mm): une barre sous la face inférieure de chaque flotteur et deux barres sur la face supérieure. Chaque plaque a été perforée pour créer 8 emplacements circulaires (diamètre : 10 cm) dans lesquels sont positionnés des paniers grillagés identiques à ceux décrits dans le chapitre 3. Au total chaque radeau possède 16 emplacements dédiés au positionnement des plantes. Les espèces végétales mises en œuvre sur chaque marais flottant sont les mêmes que celles utilisées pour l'essai en microcosmes décrit au chapitre 3, à savoir : *Juncus effusus* et *Carex riparia*. Les plantes ont été achetées en pépinières (godets 9 cm x 9 cm). L'ancrage et la stabilisation des plantes dans les paniers grillagés ont été assurés par ajout de pouzzolane (granulométrie 10 – 20 mm). Sur chaque flotteur, 8 plants de Jonc et 8 plants de Carex ont été positionnés (Figure 4-1) en prenant le soin d'alterner un jonc et un carex.

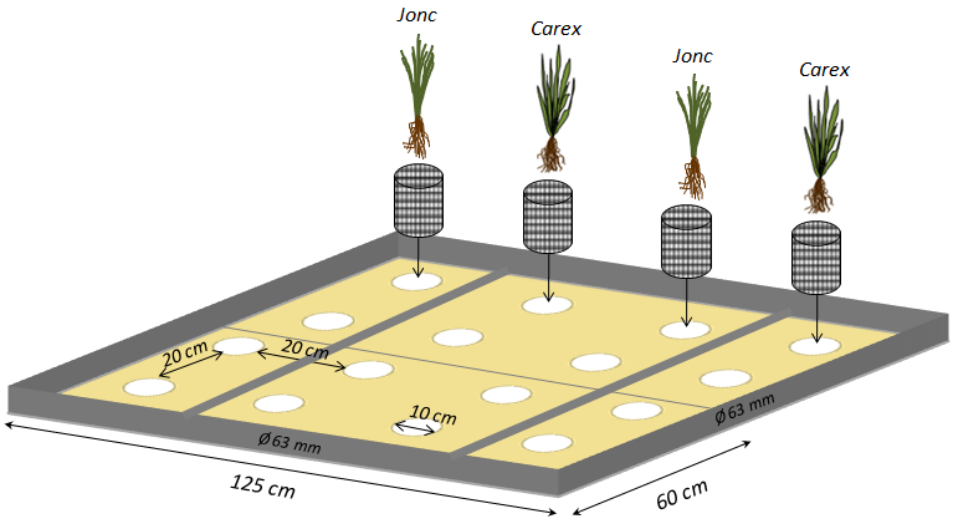


Figure 4-1 Schématisation de la structure des marais flottants implantés sur le bassin de rétention

Les trois marais flottants ont été positionnés sur le bassin de rétention en mars 2011 au centre du plan d'eau permanent (Figure 4-2).



Figure 4-2 Vue d'ensemble des trois marais flottants implantés sur le bassin de rétention autoroutier

4.2.2 Echantillonnage et préparation des échantillons

4.2.2.1 *Les eaux*

Durant l'étude, les eaux du bassin ont été prélevées de manière hebdomadaire au niveau de quatre points d'échantillonnage (Figure 2-2):

- l'arrivée 1,
- l'arrivée 2,
- le plan d'eau permanent,
- et la sortie.

Rappelons que l'arrivée 1 qui achemine principalement dans le bassin les eaux de ruissellement provenant de l'autoroute est à sec la majeure partie du temps. Elle n'est alimentée que lors d'un épisode pluvieux. Aussi afin de vérifier l'influence de l'apport de

polluants par les eaux de ruissellement après une période de temps sec, nous avons également procédé à un échantillonnage des eaux à la suite de trois épisodes pluvieux : le 28 mars, le 30 avril et le 17 juin 2011. Les échantillons d'eau ont été traités selon le protocole décrit au chapitre 2, section II-3-a.

4.2.2.2 *Récolte des plantes et des sédiments*

Au début du mois de juillet, des échantillons de plantes ont été prélevés sur les marais flottants situés aux deux extrémités du plan d'eau permanent. Le choix s'est orienté vers ces deux flotteurs simplement pour des raisons pratiques. En effet, il était difficile d'accéder au troisième flotteur, celui-ci étant positionné en plein centre du plan d'eau permanent. Sur les flotteurs situés aux extrémités du bassin, trois plantes ont été prélevées pour chaque espèce. Au total 6 joncs et 6 carex ont été récoltés. Pour chaque plante, les parties aériennes ainsi que les racines qui se sont développées en dehors du panier grillagé ont été récoltées. Les collets n'ont pas été collectés mais conservés sur site pour permettre la repousse des plantes. Pour chaque plante récoltée, une fraction de racines a été prélevée, pesée, placée dans 20 ml de NaCl 0,9% stérile et agitée au vortex pour décrocher au mieux le biofilm microbien formé à la surface des racines (Figure 4-3). La suspension microbienne ainsi obtenue a été conservée en vue d'un dosage des concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mais également en vue de mesurer l'activité microbienne (activité déshydrogénase, unités formant colonies (UFC), Biolog Ecoplate). Les biomasses aériennes et racinaires totales ont quant à elles été traitées selon le protocole décrit au chapitre 2, section II-3-c.

Une décantation de particules a été observée pour toutes les fractions racinaires prélevées et placées dans 20 ml de NaCl 0,9%. Dans le cadre de cette étude, ces particules seront identifiées comme étant les particules retenues par le système racinaire des plantes.

Un échantillon de sédiments a été prélevé à proximité d'un des marais flottants sur lesquels ont été récoltées les plantes. Cet échantillon de sédiments correspond aux sédiments fraîchement déposé au fond du bassin.

Les sédiments ainsi que les particules retenues par le système racinaire de chaque plante ont été centrifugés, séchés, pesés et calcinés à 550°C pendant 8h pour déterminer leur perte au feu et ainsi calculer leur teneur en matières volatiles.

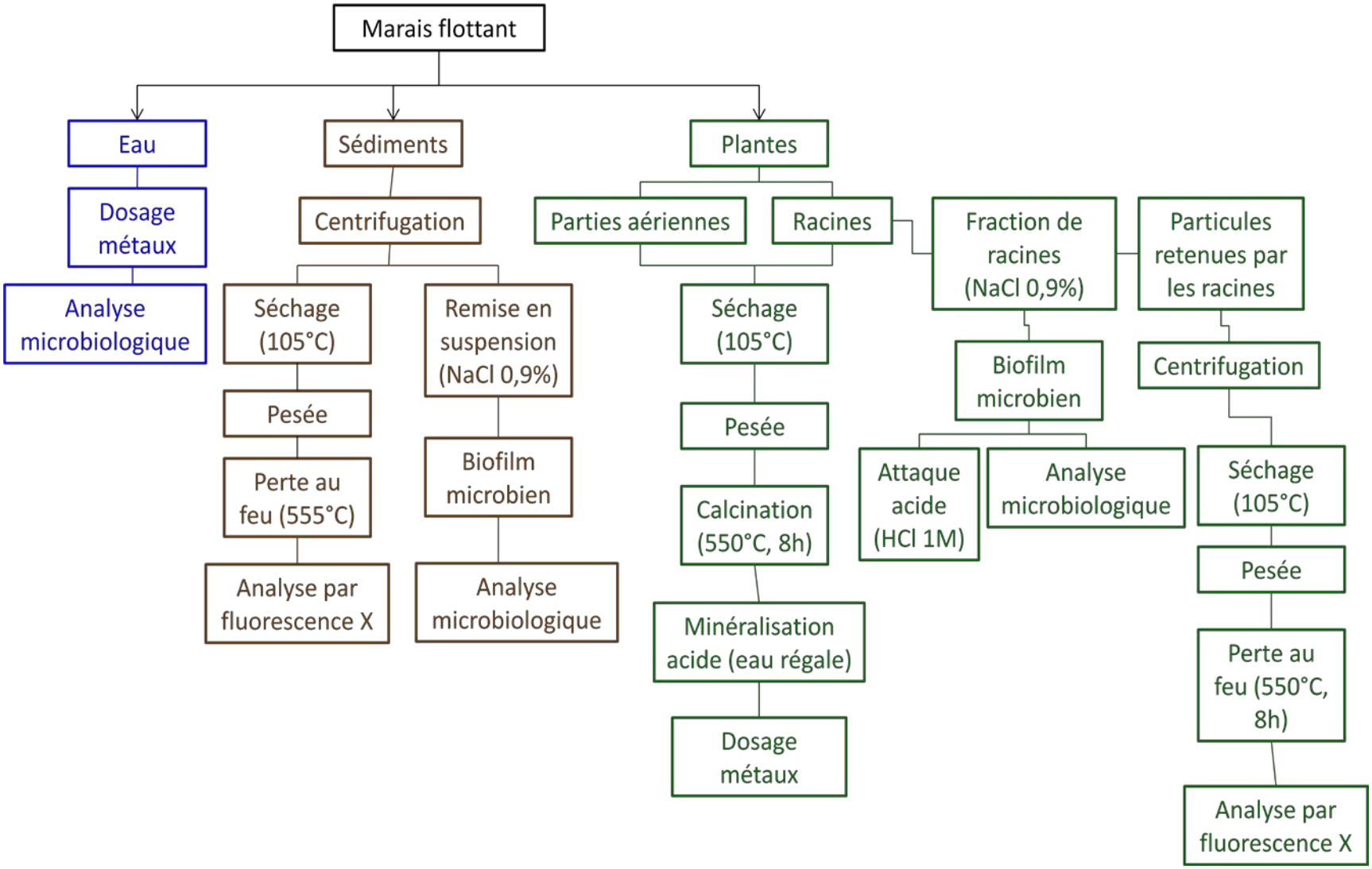


Figure 4-3 Stratégie d'échantillonnage et d'analyse des eaux, des sédiments, des plantes et des particules retenues par le réseau racinaire des plantes

4.2.3 **Mesure de l'activité microbiologique dans les eaux, le biofilm racinaire et les sédiments**

L'activité microbiologique dans les eaux, les sédiments et le biofilm racinaire a été mesurée au travers de trois méthodes : l'activité déshydrogénase, la quantification bactérienne par un dénombrement des unités formant colonies (UFC) et l'évaluation du profil métabolique à l'aide de microplaques Biolog® Ecoplate.

4.2.3.1 ***Activité déshydrogénase***

L'activité déshydrogénase est une méthode globale de détermination de l'activité biologique. Les déshydrogénases, en tant qu'enzymes de la chaîne respiratoire, jouent un rôle fondamental dans la production d'énergie par les cellules. Elles permettent l'oxydation des substrats carbonés nécessaires au métabolisme des cellules en assurant le transfert de deux électrons dans la chaîne respiratoire. En mesurant ce flux d'électrons il est alors possible de déterminer l'activité biologique d'un échantillon. Il est d'usage de procéder à la réduction de certains composés qui vont agir comme des accepteurs d'électrons. Les composés accepteurs d'électrons communément utilisés sont des sels de tétrazolium tels que le 2-p(iodophenyl)-3(p-nitrophenyl)5-phenyltetrazoliumchloride (INT) (Smith et McFeters, 1997). L'INT incolore et soluble dans l'eau est réduit en sel de formazan de couleur pourpre. Ce sel de formazan est insoluble dans l'eau. Plus l'activité respiratoire des microorganismes sera importante, plus la quantité de formazan formé sera importante et plus la coloration pourpre sera vive.

Le protocole détaillé de la mesure de l'activité déshydrogénase est présenté dans le tableau 4-1. La méthode consiste à faire réagir 1 ml de la suspension microbienne à analyser avec 250 µl d'INT (4 mM). La réaction a lieu durant une heure, à température ambiante et à l'obscurité. La réaction est ensuite stoppée à l'aide de 250 µl de formaldéhyde (37%) et le précipité d'INT-Formazan est extrait à l'aide de 1 ml de méthanol 1%, à l'obscurité durant 30 minutes. Le surnageant est ensuite analysé par spectrométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance à 480 nm. La concentration en INT-F formé est ensuite calculée à partir de la loi de Beer-Lambert qui s'écrit :

$$Absorbance\ (480\ nm) = \mathcal{E} \times l \times C$$

avec ε le coefficient d'extinction molaire de l'INT-Formazan (15 500 L/mol/cm) ; l la longueur de la cuve (cm) et C la concentration en INT-Formazan recherchée (mol/L).
Les échantillons sont analysés en triplicats et les résultats sont ramenés au poids sec de la matrice analysée (sédiments ou racines).

Tableau 4-1 Protocole expérimental pour la détermination de l'activité déshydrogénasique

	Blanc	**Répliquat 1**	**Répliquat 2**	**Répliquat 3**
Solution microbienne	1000 µL	1000 µL	1000 µL	1000 µL
Formaldéhyde (1 min avant l'INT)	250 µL	0 µL	0 µL	0 µL
INT (4 mM)	250 µL	250 µL	250 µL	250 µL
Agitation	2 min	2 min	2 min	2 min
Réaction (dans l'obscurité)	60 min	60 min	60 min	60 min
Formaldéhyde	0 µL	250 µL	250 µL	250 µL
Centrifugation à 5000 tpm	10 min	10 min	10 min	10 min
Elimination du surnageant				
Méthanol (1% Trition x 100)	1000 µL	1000 µL	1000 µL	1000 µL
Agitation	30 s	30 s	30 s	30 s
Extraction de l'INT-Formazan (dans l'obscurité)	20 min	20 min	20 min	20 min
Centrifugation à 10000 tpm	5 min	5 min	5 min	5 min
Mesure de l'absorbance du surnageant à 480 nm				

4.2.3.2 *Quantification bactérienne par dénombrement des unités formant colonies (UFC)*

Cette méthode est basée sur le principe qu'une cellule microbienne se retrouvant dans un environnement nutritif adéquat entre en croissance pour former une colonie observable à l'œil nu. Ainsi, si l'on étale une suspension microbienne sur un milieu de culture gélosé, la quantité de colonies observées après incubation du milieu renseigne sur le nombre d'unités formant colonies dans la suspension (UFC).

Afin d'éviter des densités de colonies importantes ou trop faibles sur le milieu de croissance, il est d'usage de considérer la mesure représentative lorsque la boîte de Pétri contenant le milieu compte entre 30 et 300 UFC. La mesure des UFC consiste donc à étaler des dilutions au dixième d'une suspension microbienne jusqu'à ce que le nombre de colonies par boîte soit inclus dans la plage spécifiée ci-dessus. C'est la méthode la plus utilisée pour l'évaluation de l'activité microbienne. Elle possède l'avantage de dénombrer les microorganismes capables de se multiplier et donc potentiellement colonisateurs de milieux comme les surfaces racinaires. La principale limite de la méthode est qu'elle ne permet que la croissance des microorgansimes qui sont capables de se multiplier sur le milieu sélectionné.

La mesure des UFC pour les échantillons d'eau du bassin et les suspensions microbiennes obtenues à partir des racines et des sédiments a été réalisée en utilisant la procédure suivante :

- dilutions en cascade (au dixième) de l'échantillon à analyser avec une solution de NaCl 0,9 % stérile,
- étalement de 100 µl de chaque dilution sur des boîtes de Pétri contenant un milieu de culture,
- croissance en enceinte climatique (25°C, 48 heures),
- décompte des UFC sur le milieu gélosé.

Il est à noter que le milieu de culture utilisé est un milieu non spécifique à base de Tryptone et d'extrait de viande qui permet la quantification d'un large panel de microorganismes hétérotrophes (Bouillon nutritif – Biokar diagnostics). Cependant, il s'avère plus favorable à la croissance des bactéries.

4.2.3.3 *Diversité métabolique : Biolog® Ecoplate*

L'étude des communautés microbiennes des sédiments et des racines a également été conduite en utilisant des microplaques commerciales Biolog® Ecoplate. Cette méthode rapide permet d'analyser la dégradation de différentes sources de carbone par une communauté microbienne et donc de déterminer la diversité métabolique d'un échantillon. Sur une plaque de 96 puits, 31 substrats carbonés (Tableau 4-2) sont testés simultanément en tripliquat. Chaque puits contient un substrat carboné et un indicateur rédox coloré, un sel de tétrazolium. La capacité d'une communauté microbienne à métaboliser chaque substrat est mesurée par la présence ou l'absence d'une coloration pourpre. Comme dans le test de la mesure de l'activité

déshydrogénase, cette coloration est due à la réduction du sel de tétrazolium en formazan lors de la respiration cellulaire. Le virage de certains puits crée ainsi une empreinte phénotypique. L'évaluation de la diversité métabolique des microorganismes présents dans les échantillons d'eau du bassin et dans les suspensions microbiennes obtenues à partir des racines et des sédiments a été réalisée comme suit :

- inoculation d'une microplaque Biolog® Ecoplate avec l'échantillon à analyser (150 µl par puits),
- incubation de la microplaque à 25°C durant 48 heures,
- pour chaque puits, lecture à l'œil nu de la réponse (positive si une coloration pourpre est observée et négative dans le cas contraire).

Tableau 4-2 Identification des 31 substrats carbonés d'une microplaque Biolog® Ecoplate

	1	2	3	4
A	Water	β-methyl-D-glucoside	D-galactonic acid γ-lactone	L-arginine
B	Pyruvic acid methyl ester	D-xylose	D-galacturonic acid	L-asparagine
C	Tween 40	i-erythritol	2-hydroxy benzoic acid	l-phenylalanine
D	Tween 80	D-mannitol	4-hydroxy benzoic acid	L-serine
E	α-cyclodextrine	N-acetyl-D-glucosamine	γ-hydroxy butyric acid	L-threonine
F	Glycogen	D-glucosamic acid	Itaconic acid	Glycyl-L-glutamic acid
G	D-cellobiose	Glucose-l-phosphate	α-ketobutyric acid	Phenylethylamine
H	α-D-lactose	D,l-α-glycerol phosphate	D-malic acid	Putrescine

Amines
Acides carboxyliques
Glucides
Acides aminés
Sources de carbone complexes
Phosphate - carbone

4.2.4 **Détermination par fluorescence X de la composition élémentaire des sédiments et des particules retenues par le réseau racinaire des plantes**

Il est possible d'obtenir par fluorescence X, en plus d'une analyse élémentaire qualitative, une analyse semi-quantitative des sédiments et des particules retenues par le système racinaire de *Juncus effusus* et *Carex riparia*. Pour cela il est nécessaire de déterminer les teneurs en carbone, en oxygène et en azote de la matière organique de ces échantillons. Aussi, des pourcentages moyens en carbone, en oxygène et azote pour plusieurs types de matrices (sols, compost, sol de décharge) ont été recueillis à partir de la littérature et sont présentés dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3 Teneurs en carbone, en azote et en oxygène de la matière organique rapportées dans la littérature pour plusieurs types de matrice et pourcentages moyens considérés dans le cadre de l'étude

Matrices diverses	% C	% O	% N	Référence
Sols tropicaux	53,6	38,1	3,6	Volkoff *et al.* (1988)
Compost	48,0	37,6	6,8	Amir *et al.* (2010)
Sol de décharge	35,7	28,8	4,9	Lguirati *et al.* (2005)

4.2.5 **Dosage des métaux dans les eaux, les plantes et le biofilm racinaire**

Les sous-échantillons racinaires qui avaient été conservés dans 10 ml de NaCl 0,9 % (Figure 4-3) ont été acidifiés à l'aide de 10 ml d'acide chlorhydrique 1M. Les fragments de racines ont ensuite été enlevés et le surnageant a été filtré à l'aide de filtres en microfibres de verre de porosité 0,45 µm. Le filtrat ainsi obtenu de même que les échantillons d'eau et de plantes minéralisées ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique suivant le protocole décrit à la section II-3-e pour déterminer leurs concentrations en cadmium, en nickel et en zinc. Ce dosage a également été réalisé au début de l'étude sur des plants de Jonc et de Carex pour déterminer les teneurs initiales en cadmium, en nickel et en zinc des deux espèces.

Le tableau 4-4 résume l'ensemble des mesures réalisées à la fois sur les eaux, les sédiments, les plantes et le biofilm racinaire ainsi que les techniques analytiques employées.

Tableau 4-4 Synthèse des analyses réalisées sur les eaux, les sédiments, les plantes et le biofilm racinaire

Mesures	Activité microbiologique	Composition élémentaire	Dosage des métaux (Cd, Ni et Zn)
Techniques analytiques	Activité déshydrogénasique, UFC, Biolog® Ecoplate	Fluorescence X	Spectrométrie d'absorption atomique (flamme, four graphite)
Matrices analysées	Eau Sédiments Biofilm racinaire	Sédiments Particules retenues par le système racinaire de Juncus Particules retenues par le système racinaire de Carex	Eaux Plante (parties aériennes et racinaires) Biofilm racinaire

4.3 **RESULTATS**

4.3.1 **pH et concentrations métalliques des eaux**

L'évolution du pH et des concentrations en zinc des eaux du bassin au cours de la période d'étude (14 semaines) est présentée sur les figures 4-4 et 4-5. Les concentrations dissoutes et totales en cadmium et en nickel mesurées dans les eaux étant généralement inférieures ou égales aux limites de quantification (0,1 et 8,4 µg/L pour Cd et Ni respectivement) seule l'évolution des concentrations en zinc est présentée. Sur toute la durée de l'étude, le pH des eaux était globalement compris entre 6,5 et 7,5 avec une valeur moyenne égale à 7,2. Les concentrations totales en zinc (figure 4-5) étaient comprises entre 35 et 45 µg/L pour l'arrivée 2, le plan d'eau permanent et la sortie. Les concentrations dissoutes en zinc de ces eaux étaient quant à elle inférieures à la limite de quantification (31,5 µg/L). Après trois épisodes pluvieux des prélèvements d'eau ont pu être réalisés au niveau de l'arrivée 1 qui correspond aux eaux de ruissellement provenant principalement d'une portion de l'autoroute. Les concentrations totales en zinc dans ces eaux étaient comprises entre 60 et 75 µg/L, les concentrations dissoutes étant comprises entre 47 et 57 µg/L.

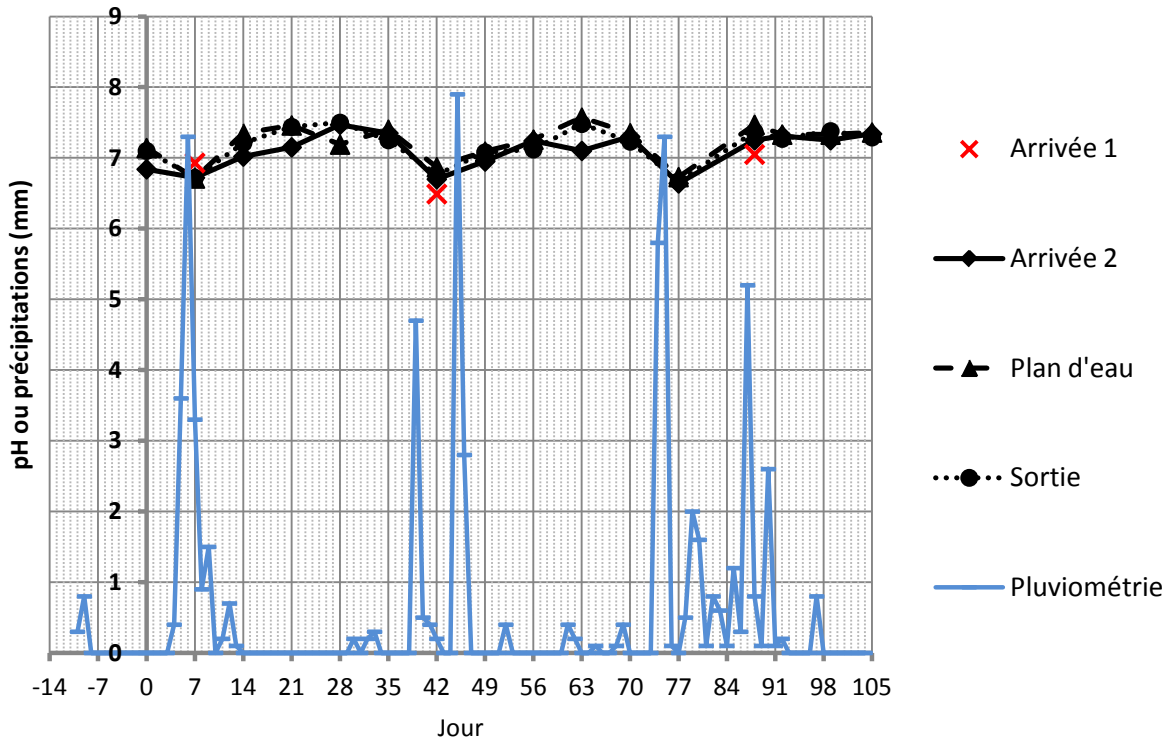


Figure 4-4 Evolution du pH dans les eaux au cours de la période d'étude

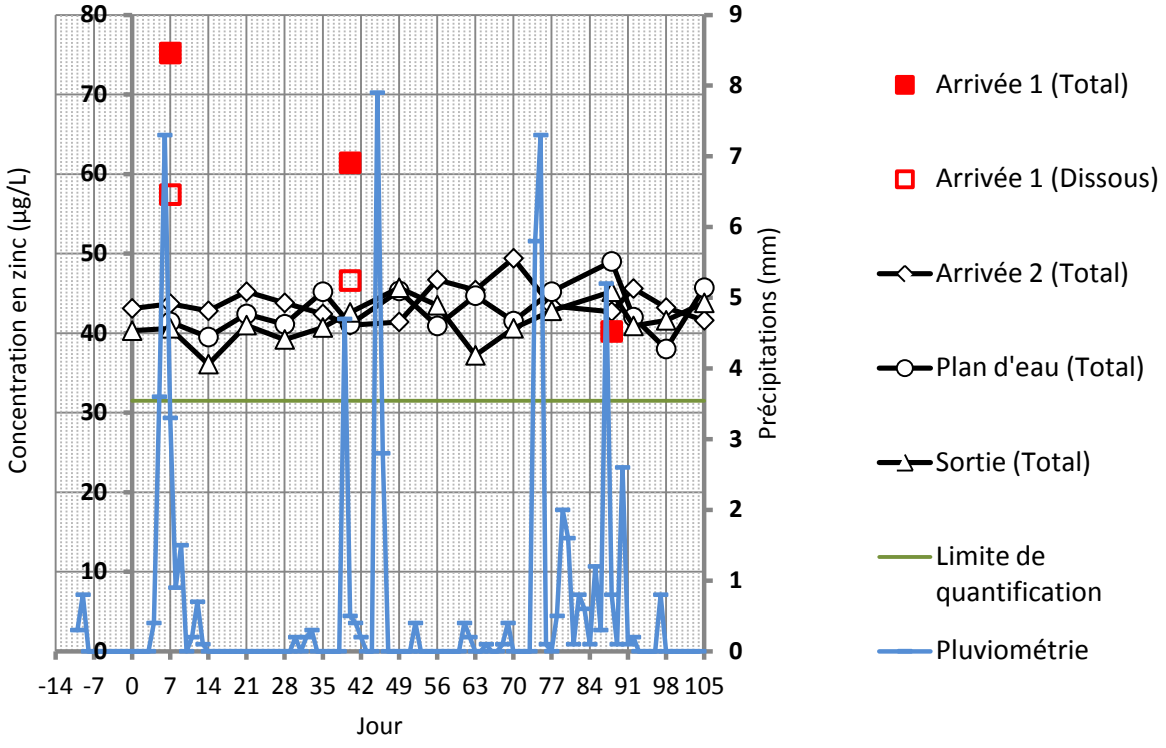


Figure 4-5 Evolution de la concentration en zinc dans les eaux au cours de la période d'étude

4.3.2 **Biomasses végétales produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia***

La figure 4-6 montre des photographies d'un des trois marais flottants prises au démarrage (mi-mars 2011) et à la fin de l'étude (début juillet 2011). La comparaison de ces photographies montre d'une part un bon développement des parties aériennes dans le cas des deux espèces mais également le développement du réseau racinaire en dehors du panier grillagé et ce après 14 semaines de croissance des plantes. La production de biomasse végétale est particulièrement marquée dans le cas du Carex pour lequel la biomasse totale sèche (parties aériennes + racines) produite représente une cinquantaine de grammes contre une dizaine de grammes dans le cas du Jonc (tableau 4-5). Ce constat est validé par les résultats de l'analyse de variance qui démontrent que les biomasses aérienne, racinaire et totale produites par *Carex riparia* sont significativement plus élevées que celles produites par *Juncus effusus* ($p < 0{,}0001$).

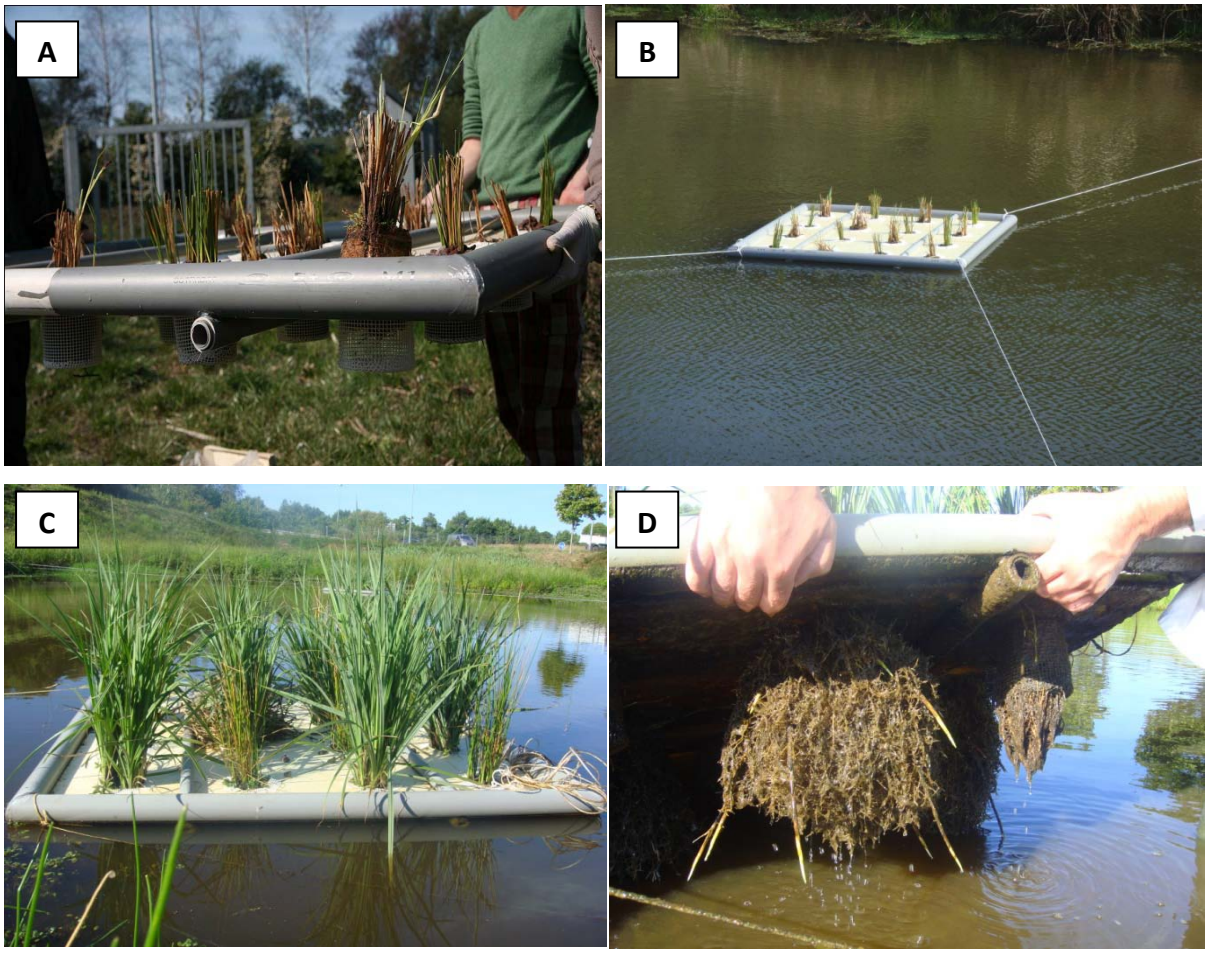


Figure 4-6 Photographies d'un des trois marais flottants implantés sur le bassin autoroutier prises au début (A et B) et à la fin de l'étude (C et D)

Tableau 4-5 Biomasses sèches aérienne, racinaire et totale produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* à la fin de l'étude et résultats de l'analyse de variance

	n	Biomasse aérienne sèche (g)	Biomasse racinaire sèche (g)	Biomasse totale sèche (g)
Juncus effusus	6	10 ± 3	2 ± 1	12 ± 3
Carex riparia	6	34 ± 10	22 ± 5	56 ± 15
ANOVA : Effet d'espèce		+ *p < 0,0001* Carex	+ *p < 0,0001* Carex	+ *p < 0,0001* Carex

+ : effet d'espèce significatif. Les résultats de l'ANOVA sont considérés significatifs pour des valeurs de p 0,05.

4.3.3 **Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans les plantes**

Les concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans les parties aériennes et les racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia* à la fin de l'étude sont présentées dans le tableau 4-6. Les concentrations en cadmium mesurées dans les tissus des plantes sont très faibles (inférieures ou égales à 0,3 $\mu g/g_{matières\ sèches}$) quelle que soit l'espèce considérée. Compte tenu de ces faibles teneurs, il est difficile de tirer des conclusions quant à la répartition de ce métal entre les racines et les parties aériennes des plantes. De ce fait, les ratios Racines/Parties Aériennes (R/PA) n'ont pas été calculés dans le cas de l'accumulation du cadmium par les deux espèces. En ce qui concerne le nickel, les concentrations de ce métal mesurées dans les parties aériennes des plantes sont comprises entre 23 et 31 $\mu g/g_{matières\ sèches}$ et comprises entre 113 et 131 $\mu g/g_{matières\ sèches}$ dans les racines. Les teneurs en zinc sont comprises entre 45 et 80 $\mu g/g_{matières\ sèches}$ dans les parties aériennes et comprises entre 168 et 210 $\mu g/g_{matières\ sèches}$ dans les racines. Les ratios R/PA calculés dans le cas de l'accumulation du nickel et du zinc par les deux espèces sont compris entre 2,6 et 5,7. Si l'on compare les concentrations métalliques mesurées dans les racines des plantes à la fin de l'étude aux teneurs métalliques mesurées dans les racines des deux espèces avant leur mise en culture (tableau 4-7), il est possible de mettre en évidence une accumulation du cadmium, du nickel et du zinc au niveau des racines des deux espèces. En effet, si aucune accumulation de ces métaux n'avait eu lieu au cours de la croissance des plantes, les quantités métalliques présentent au départ dans les racines auraient été diluées sous l'effet de la production de biomasse végétale. Les teneurs métalliques mesurées alors dans les racines des plantes à la fin de l'étude auraient été

inférieures aux teneurs métalliques initiales. Or ce n'est pas ce qui est observé. Les teneurs métalliques mesurées dans les racines des plantes à la fin de l'étude sont bien supérieures aux teneurs métalliques initiales, démontrant ainsi un transfert des trois métaux de la phase aqueuse vers les racines des plantes. Les teneurs métalliques initiales des parties aériennes ont également été déterminées. Néanmoins compte tenu des faibles quantités de biomasse aérienne que présentaient les plantes au début de l'essai (moins de 2 g), ces teneurs peuvent être considérées comme étant négligeables. Par conséquent, les teneurs métalliques mesurées dans les parties aériennes des plantes à la fin de l'étude traduisent également une accumulation des métaux au sein de ces parties. En somme, nous considérons une accumulation du cadmium, du nickel et du zinc à la fois au niveau des racines et des parties aériennes des deux espèces.

Tableau 4-6 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc (µg/g) mesurées dans les parties aériennes et les racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia*

		Cd			Ni			Zn		
	n	**PA**	**R**	**R/PA**	**PA**	**R**	**R/PA**	**PA**	**R**	**R/PA**
Juncus effusus	6	0,1 ± 0,02	0,3 ± 0,1	-	23 ± 11	131 ± 82	5,7	80 ± 18	210 ± 30	2,6
Carex riparia	6	0,01 ± 0,001	0,2 ± 0,03	-	31 ± 9	113 ± 13	3,6	45 ± 3	168 ± 34	3,7

PA : parties aériennes
R : racines

Tableau 4-7 Teneurs initiales en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans les racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia* avant le démarrage de l'essai

	n	**Cd (µg/g)**	**Ni (µg/g)**	**Zn (µg/g)**
Juncus effusus	3	0,1 ± 0,03	24 ± 6	60 ± 7
Carex riparia	3	0,1 ± 0,02	10 ± 1	27 ± 1

Les teneurs moyennes (µg/g) en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans la biomasse totale pouvant être récoltée après accumulation des métaux par les plantes sont présentées dans le tableau 4-8. Pour les deux espèces étudiées, ces teneurs sont de l'ordre de 0,1 $\mu g/g_{matières\ sèches}$ dans le cas du cadmium, comprises entre 44 et 64 $\mu g/g_{matières\ sèches}$ dans le cas du nickel et légèrement inférieures à 100 $\mu g/g_{matières\ sèches}$ dans le cas du zinc. L'analyse de

variance effectuée sur cette variable pour déterminer s'il existe un effet d'espèce montre que *Juncus effusus* et *Carex riparia* présentent des teneurs métalliques moyennes qui sont similaires, et ce aussi bien pour le cadmium que pour le nickel et le zinc. En revanche l'analyse de variance effectuée sur les quantités moyennes de métaux (µg) présentes dans la biomasse récoltable produite (tableau 4-9) montre qu'il existe un effet d'espèce sur cette variable : les quantités de cadmium, de nickel et de zinc mesurées chez *Carex riparia* sont significativement plus élevées que celles mesurées chez *Juncus effusus* ($p < 0,0001$) (Figure 4-7). Par conséquent, bien que les deux espèces présentent des teneurs métalliques moyennes similaires, la production de biomasse végétale plus élevée observée dans le cas du Carex conduit à des quantités de métaux transférées aux plantes qui sont plus importantes que dans le cas du Jonc.

Tableau 4-8 Teneurs en cadmium, en nickel et en zinc déterminées dans les biomasses sèches totales (parties aériennes + racines) produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* et résultats de l'analyse de variance

	n	Cd (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
Juncus effusus	6	0,1 ± 0,01	44 ± 17	99 ± 24
Carex riparia	6	0,1 ± 0,04	64 ± 9	94 ± 12
ANOVA : Effet d'espèce		– *p < 0,3409*	– *p < 0,0930*	– *p < 0,7921*

+/- : effet d'espèce significatif et non significatif respectivement. Les résultats de l'ANOVA sont considérés significatifs pour des valeurs de p < 0,05.

Tableau 4-9 Quantités de cadmium, de nickel et de zinc retrouvées dans les biomasses sèches totales (parties aériennes + racines) produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* et résultats de l'analyse de variance

	n	Cd (µg)	Ni (µg)	Zn (µg)
Juncus effusus	6	1 ± 0,4	485 ± 165	1126 ± 256
Carex riparia	6	4 ± 1	3506 ± 720	5241 ± 1558
ANOVA : Effet d'espèce		+ *p < 0,0001* *Carex*	+ *p < 0,0001* *Carex*	+ *p < 0,0001* *Carex*

+ : effet d'espèce significatif. Les résultats de l'ANOVA sont considérés significatifs pour des valeurs de p< 0,05

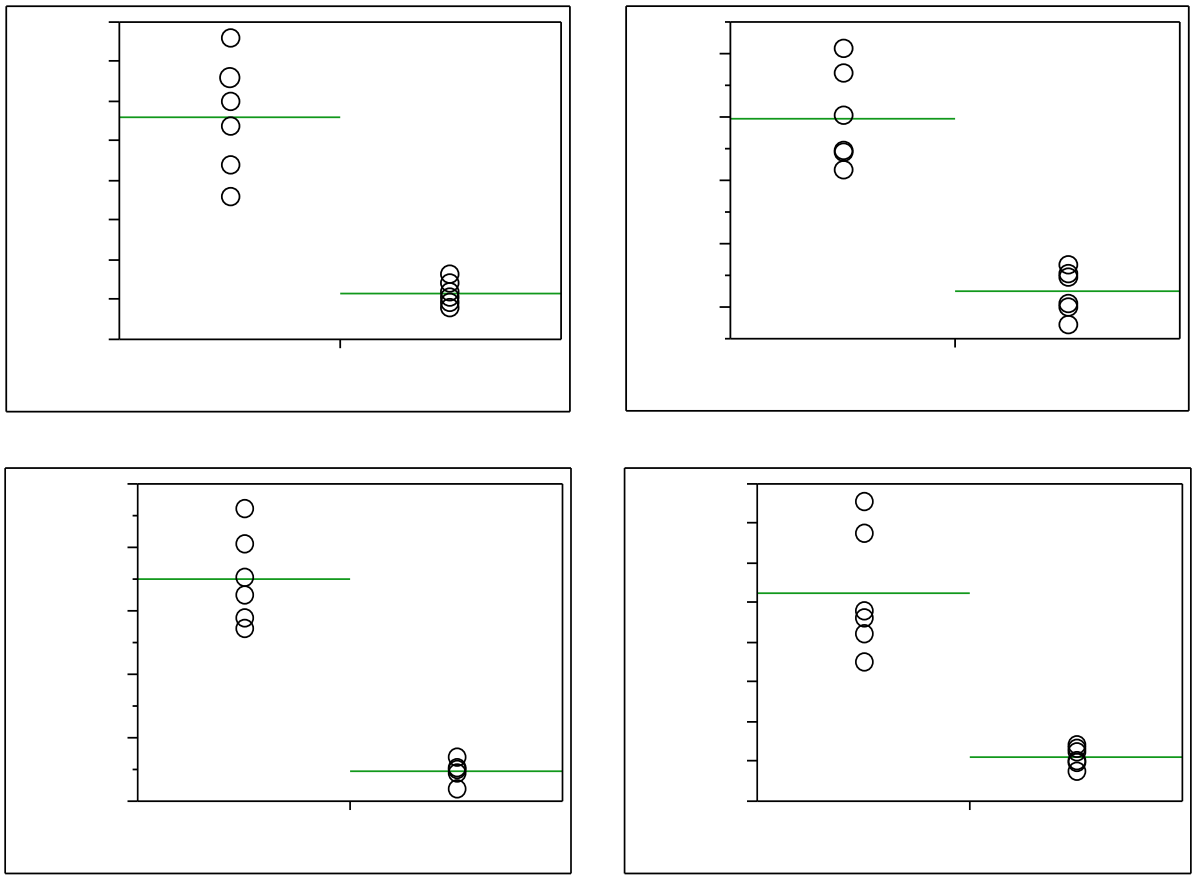


Figure 4-7 Biomasses sèches totales produites par *Juncus effusus* et *Carex riparia* et quantités de cadmium, de nickel et de zinc retrouvées dans les deux espèces à la fin de l'étude

4.3.4 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans le biofilm racinaire

Du cadmium, du nickel et du zinc sont retrouvés dans le biofilm formé à la surface des racines des deux espèces. Les concentrations de ces métaux au sein de ce biofilm sont égales à 0,1 $\mu g/g_{racines\ sèches}$ dans le cas du cadmium, comprises entre 24 et 28 $\mu g/g_{racines\ sèches}$ dans le cas du nickel et comprises entre 44 et 54 $\mu g/g_{racines\ sèches}$ dans le cas du zinc (tableau 4-10). Ces valeurs traduisent un transfert de ces métaux de la phase aqueuse vers le biofilm d'une part et d'autre part une rétention de ces polluants métalliques au sein de ce biofilm.

Tableau 4-10 Concentrations en cadmium, en nickel et en zinc mesurées dans le biofilm formé à la surface des racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia*

	n	Cd (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
Juncus effusus	6	0,1 ± 0,02	28 ± 3	44 ± 7
Carex riparia	6	0,1 ± 0,02	24 ± 10	54 ± 5

4.3.5 **Composition chimique des sédiments et des particules retenues par les racines**

Des pourcentages en matière organique volatile équivalents à 16 %, 43 % et 45 % ont été déterminés respectivement pour les sédiments et les particules retenues par les systèmes racinaires de *Juncus effusus* et *Carex riparia*. Ces teneurs en matière organique volatile ainsi que les compositions en carbone, en oxygène et en azote recueillie dans la littérature pour plusieurs matrices organiques (tableau 4-3) ont permis de déterminer les pourcentages en carbone, en azote et en oxygène nécessaires à l'analyse semi-quantitative par fluorecence X des sédiments et des particules retenues par les systèmes racinaires de deux espèces. Ces derniers sont présentés dans le tableau 4-11.

Tableau 4-11 Teneurs en matière organique volatile, en carbone, en oxygène et en azote des sédiments et des particules retenues par les systèmes racinaires de *Juncus effusus* et *Carex riparia*

	Sédiments	**Particules *Juncus***	**Particules *Car*ex**
Matière organique volatile (%)	16	43	45
Carbone (%)	7,4	19,8	20,7
Oxygène (%)	5,6	15,1	15,8
Azote (%)	0,8	2,1	2,2

L'analyse élémentaire par fluorescence X des sédiments et des particules retenues par les systèmes racinaires des plantes révèlent que ces matrices sont principalement de nature siliceuse avec 49 % de silice dans le cas des sédiments et 22 % de silice dans le cas des particules retenues par les racines. Ces dernières sont donc plus légères que les particules retrouvées dans les sédiments et sédimentent donc plus difficilement. Dans le cadre de cette étude, ces particules peuvent donc être assimilées à des particules fines qui restent plus longtemps en suspension dans la colonne d'eau et qui subissent une filtration mécanique au niveau du réseau racinaire des plantes. Ces particules contiennent également du fer (17 %), de l'aluminium (5 %), du calcium (3 %), du phosphore (3 %), du potassium (3 %) et du manganèse (2 %) et d'autres éléments en proportions infimes (Figures 4-8 à 4-11). Autant de minéraux qui sont susceptibles d'être mobilisés par les plantes dans le cadre de leur métabolisme. Les spectres obtenus par fluorescence X font également apparaître des traces de nickel, de zinc et d'arsenic aussi bien dans les sédiments que dans les particules retenues par

les racines (Figures 4-8 à 4-11). Comme évoqué au chapitre 2, la présence d'arsenic dans ces matrices peut être reliée au fond pédogéochimique de l'arsenic.

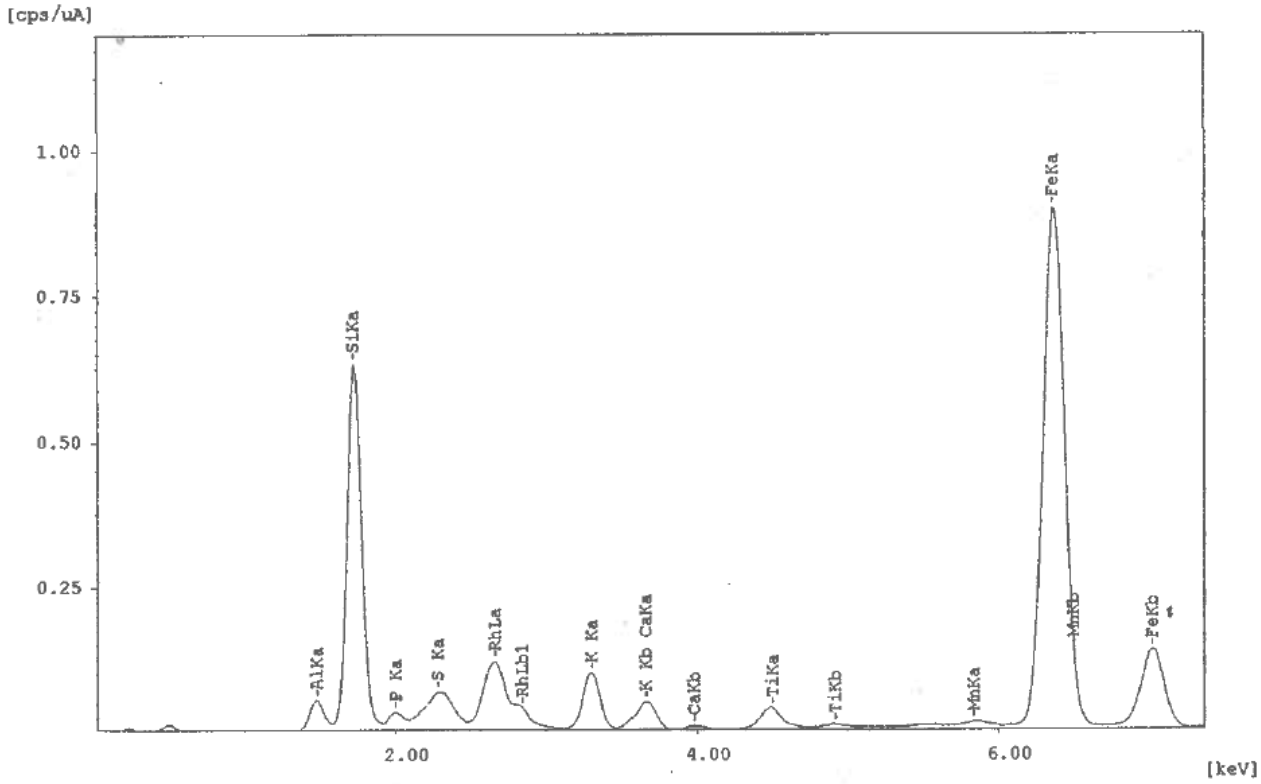


Figure 4-8 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des sédiments (basse énergie)

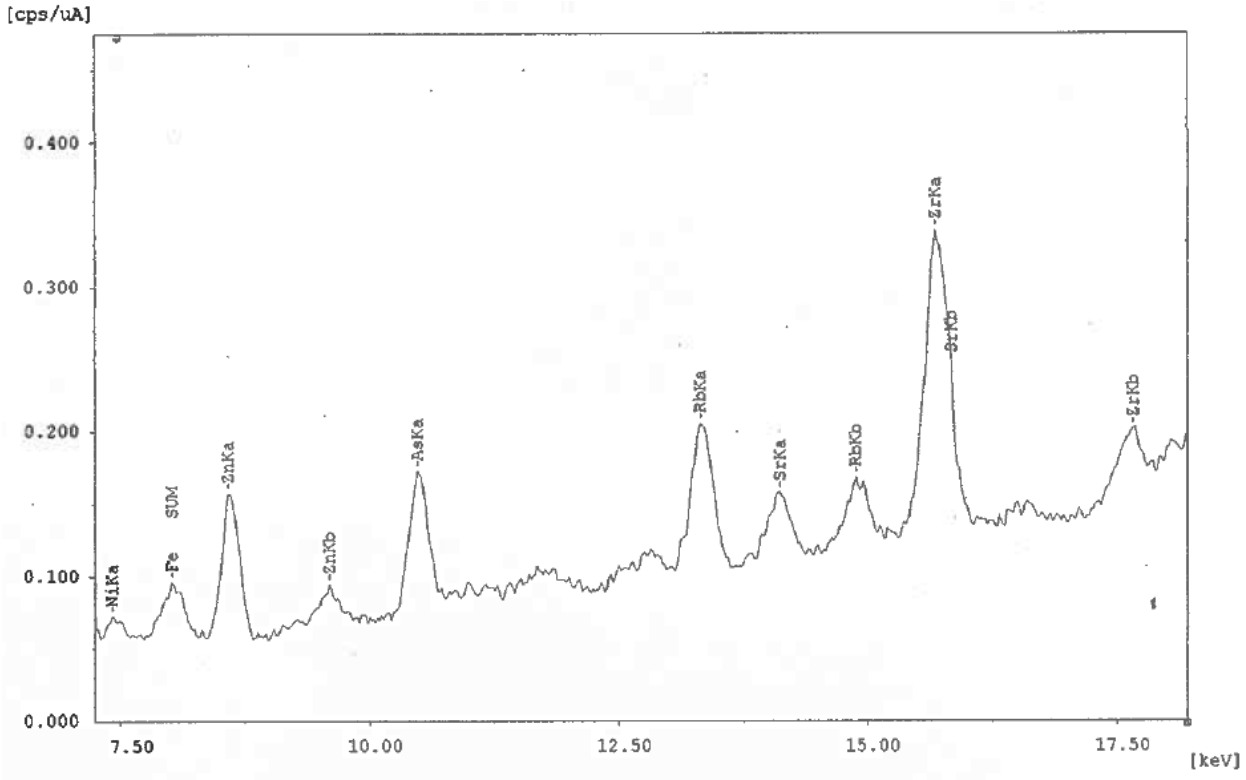


Figure 4-9 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des sédiments (haute énergie)

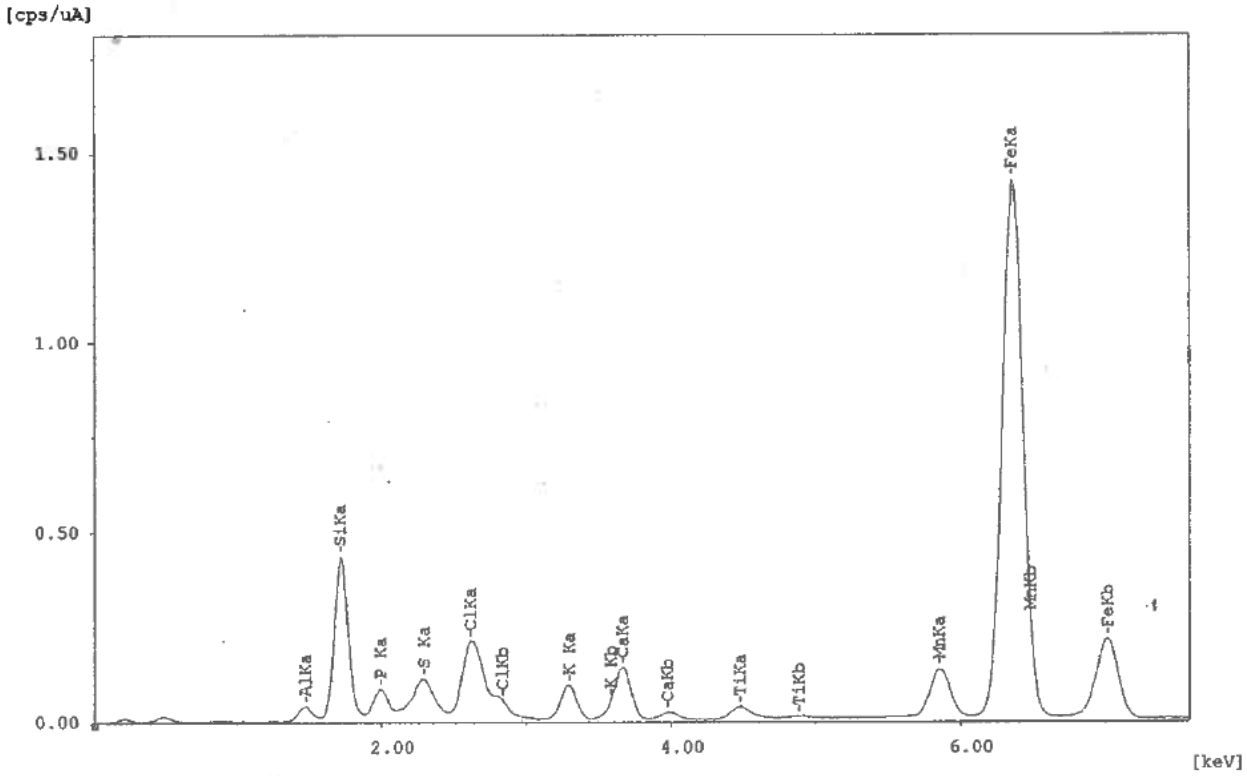


Figure 4-10 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des particules retenues par le système racinaire des plantes (basse énergie)

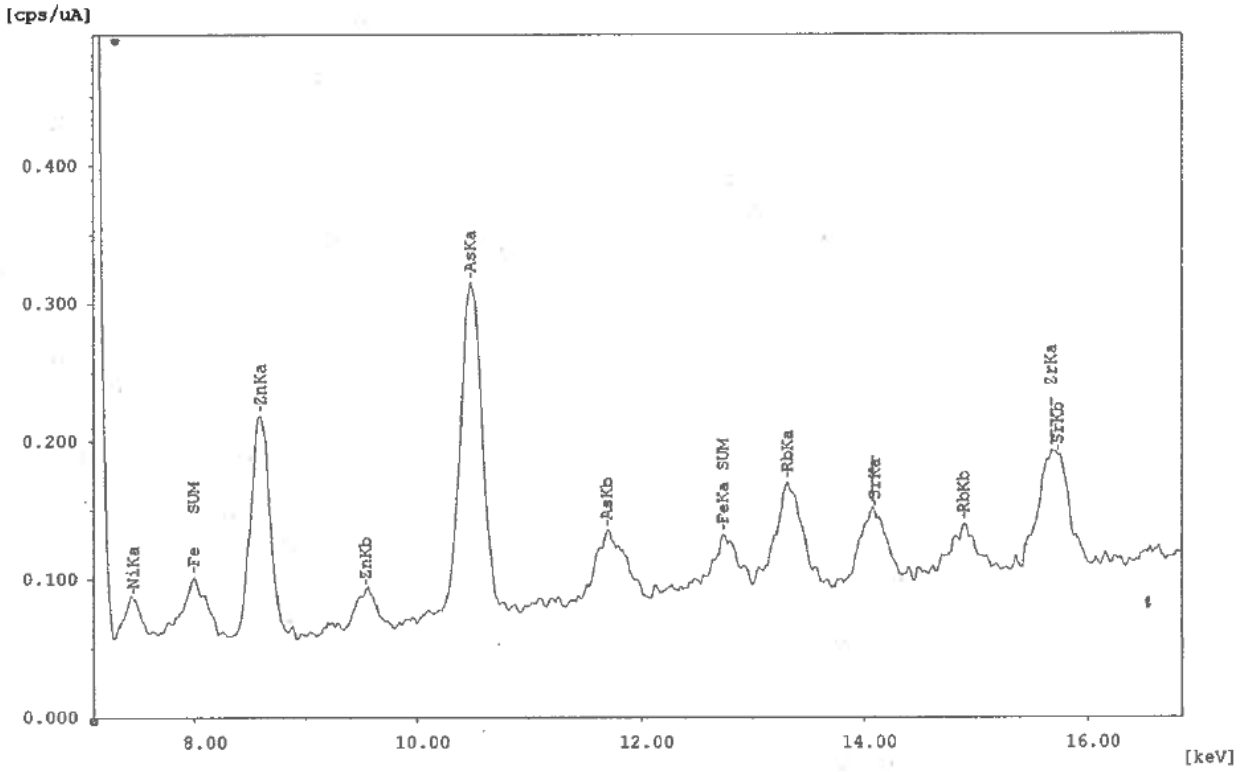


Figure 4-11 Spectre de l'analyse chimique par fluorescence X des particules retenues par le système racinaire des plantes (haute énergie)

4.3.6 **Activité microbiologique du biofilm racinaire, des sédiments et des eaux**

Les activités déshydrogénases des biofilms formés à la surface des racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia* sont comprises entre 42 et 56 µg INT-F/$g_{racines\ sèches}$/h (tableau 4-12). L'activité déshydrogénase mesurée dans l'eau du bassin est très faible, de l'ordre de 0,05 µg INT-F/L/h contre 17-22 µg INT-F/L/h dans le cas des biofilms racinaires. Cette différence clairement visible sur la figure 4-12 traduit une surconcentration des microorganismes au niveau des racines des plantes. De même, le dénombrement des unités formant colonies (UFC) démontre une activité bactérienne 100 fois plus élevée à la surface des racines (de l'ordre de 10^9 UFC/g) que dans les sédiments (de l'ordre 10^7 UFC/g) (Tableau 4-12).

Tableau 4-12 Activité déshydrogénasique et unités formant colonies (UFC) du biofilm formé à la surface des racines de *Juncus effusus* et *Carex riparia*

	n	Biofilm racinaire *Juncus effusus*	Biofilm racinaire *Carex riparia*	Sédiments
Activité déshydrogénasique (µg INT-F /$g_{racines\ sèches}$/h)	3	56 ± 18	42 ± 5	-
UFC/$g_{racines\ sèches\ ou\ sédiments}$	2	3,8 ± 0,7 (x 10^9)	6,1 ± 2,2 (x 10^9)	1,1 (x 10^7)

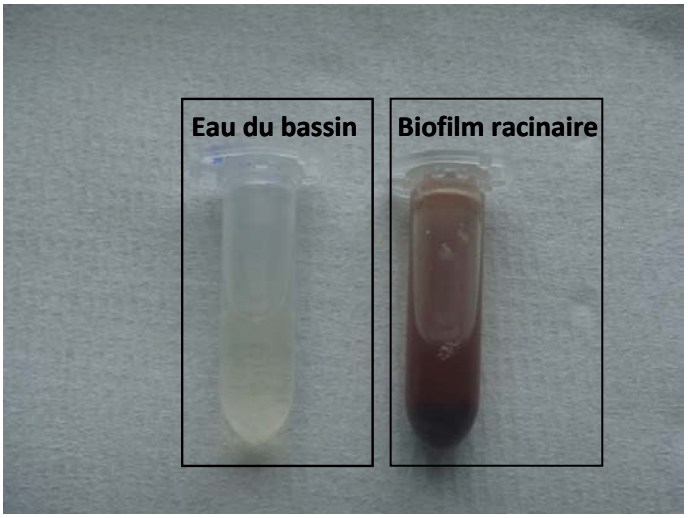


Figure 4-12 Réaction colorimétrique observée lors de la mesure de l'activité déshydrogénase dans l'eau du bassin et le biofilm formé à la surface des plantes

L'inoculation des microplaques Biolog® Ecoplate avec l'eau du bassin et les suspensions microbiennes collectées à partir des sédiments et des racines de *Juncus effusus* et *Carex*

riparia fait apparaître un profil métabolique plus diversifié dans le cas du biofilm racinaire des deux espèces que dans le cas de l'eau et des sédiments. En effet, dans le cas de l'eau et des sédiments certains puits ont conduit à une réponse négative (pas de coloration pourpre observée) ou faiblement positive (coloration pourpre très faible) (Figure 4-13). Dans le cas de l'eau, 14 puits ont été négatifs et/ou faiblement positifs. Dans le cas des sédiments ce chiffre est égal à 3. Les substrats carbonés correspondant aux puits négatifs sont des acides carboxyliques, des acides aminés et des glucides (Tableau 4-2). Ce résultat peut s'interpréter soit par une capacité plus faible des microorganismes présents dans l'eau et les sédiments à dégrader les substrats carbonés de ces puits soit une concentration en microorganismes dans l'eau et les sédiments trop faible pour permettre une dégradation complète de ces substrats. En revanche, les réponses obtenues dans le cas des biofilms racinaires sont toutes positives (Figure 4-13), traduisant la capacité des communautés microbiennes présentes dans ces matrices à dégrader l'intégralité des substrats carbonés d'une microplaque Biolog® Ecoplate. Néanmoins la réponse positive observée dans le puits A1 (eau + sel de tétrazolium) dans le cas des biofilms racinaires indique que le biofilm formé à la surface des racines des plantes retiendrait des composés organiques, qui peuvent être dégradés par les communautés microbiennes abritées par ce biofilm. La dégradation de ces composés peut alors conduire à une réponse positive des autres puits de la microplaque Biolog® Ecoplate.

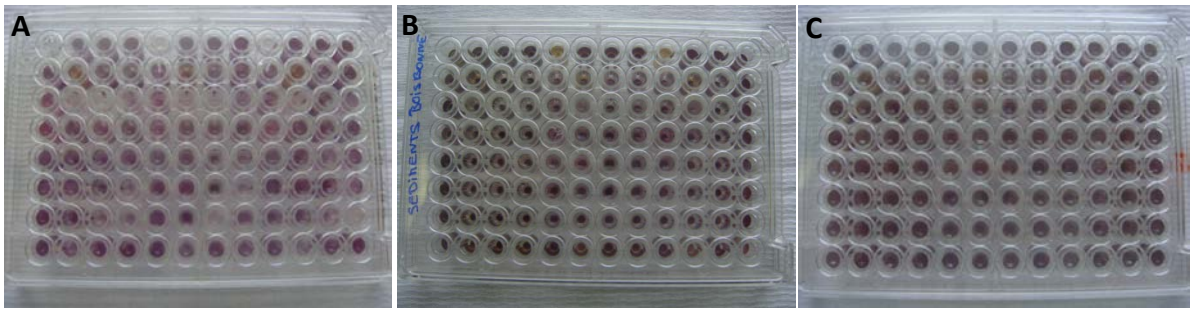


Figure 4-13 Microplaques Biolog Ecoplate inoculées avec l'eau du bassin (A) et les suspensions microbiennes obtenues à partir des sédiments (B) et du biofilm formé à la surface des racines des plantes (C) (exemple de *Carex riparia* présenté ici)

4.4 DISCUSSION

4.4.1 Faisabilité technique des marais flottants pour une mise en œuvre à pleine échelle

La difficulté de cette étude résidait d'une part dans l'aptitude à concevoir un dispositif rustique capable de flotter à la surface de bassins de rétention déjà existants et d'autre part

dans l'aptitude à faire croître dans des conditions hydroponiques réelles des macrophytes aquatiques communément connus pour être enracinés.

Le choix des matériaux utilisés (tuyaux en PVC, plaques de polystyrène extrudé) pour la construction des flotteurs s'est avéré judicieux puisque ceux-ci ont pu conférer à l'ensemble de la structure une flottabilité certaine qui a pu être démontrée en conditions réelles mais également une résistance aux conditions climatiques. Bien que l'étude n'ait été conduite que sur une courte période équivalant à environ quatre mois, compte tenu de la nature des matériaux utilisés un maintien sur site de tels systèmes flottants pendant plusieurs années consécutives (2 ou 3 ans) peut vraisemblablement être envisagé, à condition d'utiliser des matériaux imputrescibles au contact prolongé de l'eau et résistant à l'ensoleillement.

La sélection de plantes aquatiques dont les parties aériennes ne dépassent pas un mètre de hauteur est un critère de conception dont il faut tenir compte afin d'assurer une meilleure stabilité des structures flottantes et ainsi éviter leur retournement. L'importance de ce critère s'apprécie en particulier lors d'épisodes orageux accompagnés de vents forts comme ce fût le cas à Nantes le 17 juin 2011 avec une rafale maximale enregistrée à 60 km/h (www.nantes-meteo.fr). Il apparait donc que la sélection des espèces végétales mises en œuvre sur ce type de dispositif doit outre la notion d'espèce indigène, également intégrer le climat associé à la zone géographique d'implantation.

Cette étude souligne également l'un des avantages majeurs des marais flottants par rapport aux conventionnels filtres plantés de roseaux déjà évoqué dans les chapitres précédents, à savoir que ces systèmes flottants ne sont pas sensibles aux variations du niveau d'eau. Au cours de l'étude plusieurs épisodes pluvieux ont eu lieu conduisant à une augmentation du niveau de l'eau de plusieurs centimètres. Cette variation a pu être constatée après les précipitations par une tension plus marquée des cordages assurant l'ancrage des flotteurs sur la berge. Comme le souligne Headley et Tanner (2008) dans le cas des filtres plantés de roseaux, une augmentation trop importante du niveau de l'eau au sein du filtre pourrait conduire à un dépérissement progressif des plantes si celles-ci venaient à être inondées durant une trop longue période. C'est une contrainte dont on s'affranchit en ayant recours à des marais flottants.

Les deux macrophytes enracinés employés dans cette étude, *Juncus effusus* et *Carex riparia*, ont démontré leur capacité à croître en totale hydroponie bien que les ressources nutritives aient été supposées moins favorables que celles appliquées lors de l'étude menée en microcosmes (chapitre 3). Une production végétale moins importante que celle obtenue lors de l'étude menée en microcosmes a été observée pour les deux espèces. Néanmoins il est important de souligner que les périodes d'étude sont différentes, décalées de trois mois l'une par rapport à l'autre et coïncident avec deux saisons distinctes dont les températures associées diffèrent :

- étude en microcosme : menée de juin à septembre (période estivale)
- étude à pleine échelle : menée de mars à juillet (période printanière principalement)

4.4.2 **Accumulation des métaux**

Compte tenu des faibles teneurs en cadmium mesurées dans les plantes et le biofilm racinaire (inférieures à 0,3 µg/$g_{\text{matières sèches}}$) l'accumulation métallique sera discutée dans la suite de ce chapitre uniquement dans le cas du nickel et du zinc. Les concentrations de ces métaux mesurées dans les plantes à la fin de l'étude se sont révélées être supérieures aux teneurs métalliques initiales des plantes. Ce résultat permet de démontrer une accumulation du nickel et du zinc dans les tissus des plantes, en particulier au niveau du système racinaire puisque les ratios R/PA sont compris entre 3,6 et 5,7 dans le cas du nickel et entre 2,6 et 3,7 dans le cas du zinc (Tableau 4-6).

En considérant une concentration en nickel égale à 10 µg/L dans le plan d'eau permanent du bassin et une concentration en zinc égale à 39 µg/L, il est possible de calculer pour chaque métal et chaque espèce un facteur de bioconcentration Racines/Eau (R/E) déterminé comme suit :

$$R/E = \frac{Concentration\ du\ métal\ dans\ les\ racines\ de\ la\ plante\ (\mu g/g_{matières\ sèches}\ )}{Concentration\ du\ métal\ dans\ l'eau(\mu g/L)}$$

Les valeurs de ce facteur de bioconcentration calculé dans le cas de l'accumulation du nickel et du zinc par les deux espèces sont présentées dans le tableau 4-13.

Tableau 4-13 Facteurs de bioconcentration Racines/Eau et Racines/Sol calculés dans le cas de l'accumulation du nickel et du zinc par *Juncus effusus*, *Carex riparia et Typha* sp.

Espèce	Facteur de bioconcentration	Ni	Zn
Juncus effusus (flotteur)	Racines/Eau	13,1	5,4
Carex riparia (flotteur)	Racines/Eau	11,3	4,3
***Juncus* sp.** (enraciné)*	Racines/Sol	0,5	4.8
***Typha* sp.** (enraciné)*	Racines/Sol	0,8	3,3

**macrophytes enracinés collectés sur le bassin de rétention autoroutier (cf. chapitre 2)*

En comparant ces valeurs aux facteurs de bioconcentration Racines/Sol calculés pour deux macrophytes enracinés, *Juncus* sp. et *Typha* sp., présents naturellement sur le bassin de rétention (chapitre 2), il apparait que ces facteurs sont égaux dans le cas du zinc mais très différents en ce qui concerne le nickel. En effet, les facteurs de bioconcentration Racines/Eau du nickel sont largement supérieurs aux facteurs de bioconcentration Racines/Sol. Cette comparaison fait ressortir une meilleure biodisponibilité du nickel dans les eaux du bassin que dans le sol. De plus les facteurs Racines/Eau sont presque trois fois plus élevés dans le cas du nickel que dans le cas du zinc, ce qui traduit une meilleure biodisponibilité du nickel par rapport au zinc. Par conséquent, les racines des plantes en suspension dans la colonne d'eau sembleraient avoir plus facilement accès au nickel qu'au zinc. Pour expliquer ce phénomène il est intéressant de se pencher sur les diagrammes de spéciation en phase aqueuse établis au chapitre 2 pour ces deux métaux. Au pH mesuré dans le plan d'eau permanent (pH = 6,5), le nickel est présent à 50 % sous sa forme libre Ni^{2+} et à 50 % sous une forme monochlorée $NiCl^{+}$ (cf. tableau 2-4). Le zinc est quant à lui présent sous sa forme libre seulement à 11 % contre 90% d'espèces chlorées dont les majoritaires possèdent trois atomes de chlore. L'encombrement stérique engendré par les atomes de chlore est donc plus important dans le cas du zinc que dans le cas du nickel. Si on considère un mécanisme de transfert de ces métaux vers les racines basé sur l'existence de canaux ioniques et de transporteurs moléculaires, la prédominance de l'ion libre dans le cas du nickel et des espèces polychlorées à fort encombrement stérique dans le cas du zinc, pourrait expliquer le fait que le nickel soit plus facilement transféré aux plantes que le zinc.

Aucune différence significative n'a été observée entre *Juncus effusus* et *Carex riparia* en termes d'accumulation métallique. Les teneurs en métaux mesurées chez les deux espèces

sont similaires. En revanche, les quantités métalliques transférées aux plantes sont plus élevées chez *Carex riparia* que chez *Juncus effusus*. Cela s'explique par une production de biomasse végétale plus importante dans le cas du Carex, cette espèce ayant probablement besoin d'une période d'acclimatation aux conditions réelles qui soit moins longue que dans le cas du Jonc. Ce résultat illustre clairement une notion déjà évoquée dans les chapitres précédents à savoir la notion de plantes aquatiques présentant une croissance végétale qui soit d'une part rapide et d'autre part importante en termes de biomasse totale produite. Dans leur étude, Tanner et Headley (2011) rapportent des taux de croissance pour *Juncus edgariae* et *Carex virgata* égaux à 5 et 11,4 g/m^2/jour respectivement, démontrant ainsi un taux de croissance plus élevé chez l'espèce Carex que chez l'espèce Juncus.

4.4.3 **Importance du réseau racinaire : rôle filtrant et siège d'une activité biologique**

Chez les deux espèces, une accumulation plus importante du nickel et du zinc a été observée au niveau des racines, les ratios R/PA étant compris entre 2,6 et 5,7. Le système racinaire participe donc fortement à l'élimination des métaux présents en phase aqueuse. Cependant dans le cadre de cette étude, il est difficile de pouvoir estimer la part métallique réellement accumulée dans les parties racinaires des plantes compte tenu du biofilm formé à la surface des racines. En effet comme le montre les teneurs métalliques rapportées dans le tableau 4-10, ce biofilm participe également à la rétention des métaux et ce au travers de plusieurs scénarii possibles : (a) l'adsorption des métaux présents sous la forme d'espèces chargées à la surface des cellules microbiennes, (b) l'absorption des métaux au sein des cellules microbiennes et (c) la filtration mécanique des particules fines en suspension à la surface desquelles une fraction des métaux peut être adsorbée.

Ce dernier point a clairement été observé lors de l'échantillonnage des racines et il s'agit d'une voie de rétention des polluants métalliques au sein du biofilm racinaire qui a également été identifiée par Tanner et Headley (2011). Dans leur étude, les auteurs comparent entre autres, l'influence des différents éléments constitutifs de marais flottants sur la réduction des particules fines en suspension dans une eau de ruissellement artificielle. L'essai a été mené sur une période de 7 jours et la réduction des particules fines a été évaluée au travers de la mesure de la turbidité. Les différentes configurations testées ainsi que les réductions de la turbidité associées sont présentées dans le tableau 4-14 et sur la figure 4-14.

Tableau 4-14 Configurations testées par Tanner et Headley (2011) dans le cadre entre autres de l'évaluation de la contribution des différents éléments constitutifs des marais flottants sur la réduction des particules fines en suspension dans les eaux de ruissellement

	Code	Réduction de la turbidité (%) (après 7 jours)
Contrôle (sans marais flottant)	C	16,6 ± 0,17
Radeau seul	M	20,6 ± 0,4
Radeau + sol	MS	21,0 ± 0,6
Radeau + sol + racines artificielles	AR	26,8 ± 0,4
Radeau + sol + *Cyperus ustulatus*	CU	42,2 ± 1,8
Radeau + sol + *Carex virgata*	CV	33,7 ± 0,4
Radeau + sol + *Juncus edgariae*	JE	36,8 ± 0,7
Radeau + sol + *Schoenoplectus tabernaemontani*	ST	35,6 ± 1,8

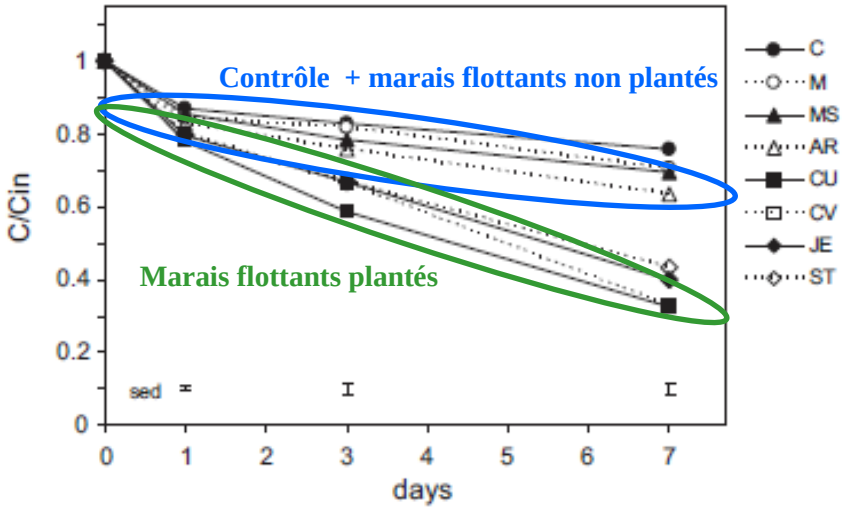


Figure 4-14 Evolution de la turbidité au cours du temps pour différentes configurations testées par Tanner et Headley 2011 pour évaluer entre autres la contribution des différents éléments constitutifs des marais flottants sur la réduction des particules fines en suspension dans les eaux de ruissellement (C/Cin = turbidité au jour i/turbidité initiale)

Une réduction des particules fines en suspension plus importante a été observée dans le cas des configurations plantées que dans le cas du contrôle et des configurations non plantées. Très peu de différences dans la réduction de la turbidité sont observées entre le contrôle et les marais flottants non plantés, avec ou sans racines artificielles. En revanche les configurations plantées permettent une réduction de la turbidité deux fois plus élevée. Le fait que la

réduction des particules fines soit plus importante dans le cas des marais flottants plantés que dans le cas de la configuration avec des racines artificielles suggère qu'il y a un effet dû à la présence des plantes. Les composés organiques sécrétés par les plantes, connus sous le nom d'exsudats racinaires, favorisent le développement des microorganismes à la surface des racines en leur procurant une source de carbone nécessaire à leur métabolisme (Yoshitomi et Shann, 2001). Par conséquent, ces substances participent indirectement à la réduction des particules fines en suspension en stimulant l'activité biologique et en favorisant la formation d'un biofilm microbien à la surface des racines qui contribuera en partie à la rétention de ces particules.

L'activité biologique mesurée au niveau des racines de deux espèces est de l'ordre de 42 – 56 µg INT-F/g/h. Cette activité est supérieure à celle d'un sol, inférieure à celles mesurées dans des boues aérobies et anaérobies de stations d'épuration mais de l'ordre de grandeur de l'activité biologique mesurée dans un filtre à graviers (Tableau 4-15). Le profil métabolique très diversifié obtenu lors de l'analyse du biofilm racinaire à l'aide des microplaques Biolog® Ecoplate indique que les microorganismes présents au sein de ce biofilm sont capables de dégrader des substrats carbonés de natures très variées et dont certains ont des structures très complexes. Il est alors tout à fait possible d'envisager une dégradation au niveau des racines d'hydrocarbures présents sous forme dissoute dans les eaux de ruissellement ou encore adsorbés à la surface des particules fines en suspension compte tenu du rôle filtrant du réseau racinaire.

Tableau 4-15 Quelques valeurs d'activités déshydrogénases rapportées dans la littérature pour différents types de matrice

Matrice analysée	µg INT-F/g/h	Référence
Filtres à graviers traitant des eaux usées domestiques	20 – 120	Ragusa *et al.* (2004)
Sol prélevé dans une forêt de sapins (5 – 10 sous la surface)	0,98 – 1,16	Chen *et al.* (2009)
Sol sableux collecté dans une ferme	8,21	Masciandaro *et al.* (2000)
Boues aérobies	652	Masciandaro *et al.* (2000)
Boues anaérobies	813	Masciandaro *et al.* (2000)

4.4.4 **Un système viable et pérenne**

L'une des grandes interrogations posées en débutant cette étude résidait dans le comportement à court terme de tels systèmes flottants en particulier en ce qui concerne la repousse des plantes une fois que la première récolte de biomasse racinaire et aérienne a eu lieu. Est-il possible de procéder à un faucardage à la fois des racines et des parties aériennes sans altérer la croissance future des plantes ? Et si oui, quel pourcentage de la biomasse végétale peut être récolté sans que cela ne soit préjudiciable aux plantes ? Très rapidement, il a été possible d'apporter une réponse à ces questions. En effet, une semaine après la récolte, les plantes qui avaient été faucardées présentaient de nouvelles pousses aériennes de plusieurs centimètres de hauteur comme l'illustre la figure 4-15. Cette repousse a particulièrement été marquée dans le cas du Carex, avec des nouvelles parties aériens luxuriantes et verdoyantes. De plus, le panier grillagé en immersion dans la colonne d'eau en partie visible à la suite de la coupe des racines, ne l'était plus une semaine plus tard. Il a été complètement recouvert par les nouvelles racines qui se sont développées.

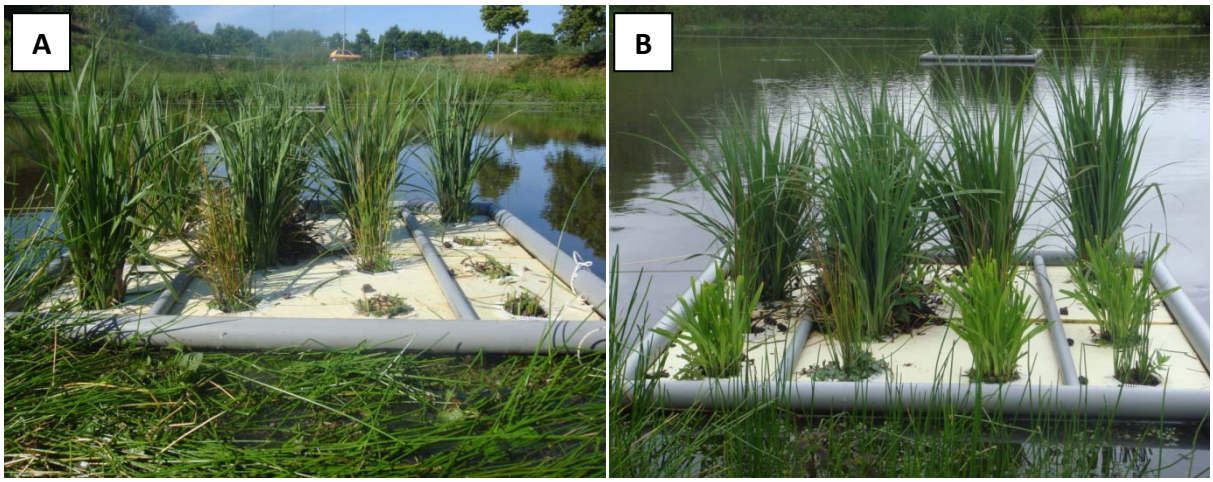


Figure 4-15 Photographies d'un des marais flottants implantés sur le bassin de rétention, prises le jour de l'échantillonnage des biomasses aérienne et racinaires des plantes (A) et une semaine plus tard (B).

En termes de pourcentage, environ 90% des racines développées en dehors du panier grillagé et la totalité des parties aériennes ont été récoltés sans que cela n'ait été préjudiciable à la repousse des plantes. Ainsi, le choix fait de conserver le collet sur site et de ne récolter que les racines en suspension dans la colonne d'eau et les parties aériennes, permet de considérer le dispositif expérimenté au cours de cette étude comme un système viable et pérenne. Il est tout

à fait possible d'envisager de tels systèmes flottants pour lesquels une voire deux périodes de récolte par an serait possible, suivant l'espèce végétale considérée et le climat associé à la zone géographique d'implantation.

4.5 CONCLUSION

Cette partie du travail a permis d'évaluer la faisabilité technique des marais flottants pour une implantation in situ, en particulier à la surface de bassins de rétention des eaux de ruissellement déjà existants. Les résultats obtenus ont montré d'une part une résistance de ce type de systèmes flottants en conditions réelles et d'autre part une accumulation avérée des polluants métalliques à la fois dans les parties aériennes et racinaires des plantes. Les deux macrophytes aquatiques mis en œuvre dans ces systèmes, *Juncus effusus* et *Carex riparia*, ont su s'adapter aux conditions environnementales imposées par le bassin de rétention avec une capacité d'adaptation plus marquée dans le cas du Carex. Bien que les deux espèces présentent des taux d'accumulation métalliques très similaires, la production de biomasse végétale plus importante observée chez *Carex riparia* a conduit à un transfert plus important des métaux de la phase aqueuse vers les racines de cette espèce. Dans le cas du nickel, les facteurs de bioconcentration racines/eau déterminés dans cette étude étant supérieurs aux facteurs de bioconcentration racines/sol calculés pour deux espèces enracinées naturellement présentes sur le bassin, indique une meilleure biodisponibilité de ce métal dans la phase aqueuse que dans le sol. Ce résultat souligne donc la pertinence de tels systèmes flottants pour l'élimination de la fraction métallique dissoute présente dans les eaux de ruissellement. Le réseau racinaire qui se développe dans la colonne d'eau joue un rôle clé dans l'élimination de la pollution métallique qu'elle soit dissoute ou particulaire. En effet, outre l'absorption des métaux, le réseau racinaire assure également une fonction de filtration des particules fines en suspension, la sédimentation de celles-ci étant plus lente que pour des particules plus grossières. Au travers du biofilm qui se forme à la surface des racines, le réseau racinaire est également le siège d'une activité biologique non négligeable qui vraisemblablement pourrait intervenir dans des processus de biodégradation d'autres polluants tels que les hydrocarbures. Enfin cette étude a permis de montrer que les marais flottants peuvent être considérés comme des systèmes pérennes puisque les plantes aquatiques mises en œuvre dans ces systèmes sont capables de poursuivre leur croissance bien qu'une grande proportion de leurs biomasses aériennes et racinaires soit faucardée.

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif l'évaluation du transfert des polluants dans les bassins de rétention des eaux de ruissellement autoroutier, avec une approche plus conceptuelle basée sur le développement d'un procédé de traitement complémentaire qui permettrait d'affiner le traitement de ces eaux. La première partie de ce travail a consisté à établir une synthèse bibliographique sur la problématique ciblée afin d'identifier d'une part la nature des polluants émis en domaine routier, leurs sources d'émission et les concentrations moyennes de ces polluants généralement mesurées dans les eaux de ruissellement routier. De plus, une synthèse des différents ouvrages de gestion et de traitement des eaux de ruissellement mis en œuvre en domaine routier pour faire face aux flux d'eau et à la pollution véhiculés par temps de pluie a été proposée.

Il ressort de cette étude bibliographique que les polluants généralement retrouvés dans les eaux de ruissellement routier sont les métaux lourds (Cd, Ni, Cu, Cr, Pb, Zn, Pd, Pt, Rh, …) et les hydrocarbures (totaux et aromatiques polycycliques), les principales sources d'émission de ces polluants étant liées au trafic automobile et l'abrasion au cours du temps des installations connexes. Les concentrations de ces polluants sont très variables d'une étude à l'autre et dépendent de la nature du polluant considéré, de l'intensité du trafic automobile, de la pluviométrie, de la durée des périodes de temps sec ou encore du climat associé à la zone géographique de l'étude. Les ouvrages de gestion et de traitement communément mis en œuvre en domaine routier, assurent avant tout deux fonctions principales : (1) la rétention des eaux de pluie et de ruissellement pour réguler les débits et étaler les apports à l'aval de ces ouvrages ; (2) l'infiltration dans le sol lorsqu'elle s'avère possible afin de réduire les volumes s'écoulant vers l'aval. Cependant ces ouvrages assurent également un traitement efficace de la pollution particulaire présente dans ces eaux, et ce par une sédimentation des particules. En revanche, le traitement de la pollution dissoute et plus précisément de la fraction métallique dissoute s'avère limité au sein de ces ouvrages. Les métaux lourds sont des polluants non biodégradables, persistants dans l'environnement puisqu'ils s'accumulent dans les sédiments, les végétaux et les organismes aquatiques. La fraction dissoute de ces polluants est connue pour être la plus toxique en particulier vis-à-vis des organismes aquatiques car plus facilement biodisponible. Aussi, un traitement de cette fraction métallique dissoute s'avère nécessaire.

Dans le cadre de ce travail de thèse, une première étude de caractérisation du transfert de la pollution métallique présente dans un bassin de rétention recevant des eaux de ruissellement

provenant d'une portion d'autoroute, a permis de mettre en évidence un transfert de ces polluants des compartiments eau – sol vers la végétation présente autour du bassin. Les concentrations de trois métaux, le cadmium, le nickel et le zinc ont été mesurées dans les parties aériennes et les racines de trois macrophytes aquatiques enracinés (*Oenanthe* sp., *Juncus* sp. et *Typha* sp.) ainsi que chez une plante flottante (*Callitriche* sp.). Dans le cas des espèces enracinées, des facteurs de bioconcentration racines/sol compris entre 0,1 et 4,8 ont été calculés pour Cd, Ni et Zn, démontrant ainsi un transfert de ces trois métaux du sol vers les racines des plantes. Les résultats ont également mis en évidence une plus grande accumulation de ces métaux par l'espèce flottante que par les espèces enracinées. Dans le cas de *Juncus* sp. et *Typha* sp., des facteurs de translocation racines/parties aériennes compris entre 1,6 et 2,2 pour Ni et Zn ont souligné une accumulation préférentielle du nickel et du zinc au niveau des racines de ces deux espèces. Enfin il semblerait que plus les concentrations métalliques du sol sont importantes plus le transfert des métaux vers les racines des plantes est important. Ce dernier résultat suggère alors un caractère bioindicateur des espèces végétales étudiées, en particulier les espèces pérennes *Juncus* sp. et *Typha* sp., pour assurer une biosurveillance spatiale et temporelle de la pollution métallique véhiculée par les eaux de ruissellement routier.

Pour tenter d'apporter une réponse à la problématique du traitement de la fraction métallique dissoute présente dans les eaux de ruissellement, la capacité des plantes à accumuler des métaux au sein de leurs tissus a été expérimentée au travers de la mise en œuvre de marais flottants. Les marais flottant sont des systèmes au sein desquels des macrophytes aquatiques se développent en totale hydroponie sur une structure flottante. Un troisième volet de ce travail de thèse a donc consisté à évaluer les performances épuratoires des marais flottants sur l'élimination de la pollution métallique dissoute présente dans les eaux de ruissellement routier. Ce travail a d'abord été conduit en microcosmes afin de travailler dans des conditions de charges métalliques contrôlées. Les performances de deux espèces de macrophyte ont été évaluées : *Juncus effusus* et *Carex riparia*. Ces espèces ont été mises en culture de juin à septembre 2009 dans des solutions mixtes de cadmium, de nickel et de zinc et à différentes concentrations. L'accumulation métallique a ensuite été mesurée dans les parties aériennes et les racines des deux espèces. Les résultats ont montré d'une part que les marais flottants peuvent assurer une élimination efficace des métaux présents en phase aqueuse. D'autre part, aucune différence significative n'a été observée entre les deux espèces en termes

d'accumulation des métaux. Globalement, *Juncus effusus* et *Carex riparia*, présentent des taux d'accumulation du cadmium, du nickel et du zinc qui sont similaires. Enfin, les deux espèces se sont bien acclimatées aux conditions hydroponiques auxquelles elles ont été soumises puisqu'un excellent développement à la fois des biomasses aériennes et racinaires a pu être constaté.

La quatrième partie de ce travail de thèse a consisté à vérifier la faisabilité technique de l'installation des marais flottants directement à la surface de bassins de rétention des eaux de ruissellement déjà existants. La finalité est de pouvoir envisager dans un futur le recours à de tels systèmes flottants pour affiner le traitement de ces eaux. Pour cela trois radeaux plantés avec *Juncus effusus* et *Carex riparia* ont été positionnés à la surface du bassin de rétention ayant fait l'objet de la première partie de cette étude. Les radeaux ont été maintenus sur site de mars à juillet 2011 démontrant leur résistance mécanique aux conditions environnementales. Après 14 semaines de croissance, les parties aériennes et les racines des plantes ont été faucardées et analysées pour déterminer leurs teneurs en cadmium, en nickel et en zinc. La comparaison de ces teneurs avec les teneurs métalliques initiales des plantes a révélé un transfert de ces polluants de la colonne d'eau vers les racines des plantes. Dans les conditions de cette étude, aucune différence significative n'a été observée entre les deux espèces si l'on se réfère au taux d'accumulation métallique. En revanche la production de biomasse végétale plus importante observée dans le cas de *Carex riparia* que dans le cas de *Juncus effusus* a conduit à une quantité métallique transférée aux plantes plus importante chez l'espèce Carex. Le fait que la quantité de biomasse végétale produite après 14 semaines ait été plus importante chez *Carex riparia* traduit une capacité plus élevée de cette espèce à s'acclimater aux conditions environnementales imposées par le bassin de rétention étudié. Cette étude a également permis d'appréhender le rôle joué par le système racinaire développé dans la colonne d'eau sur la rétention des polluants. Ce dernier participe à la filtration mécanique des particules fines en suspension à la surface desquelles une fraction des métaux peut être adsorbée. De plus, le réseau racinaire est également le siège d'une activité biologique non négligeable qui s'observe par la formation d'un biofilm microbien à la surface des racines. Ce biofilm microbien est susceptible de participer à la rétention des polluants au travers de l'adsorption des métaux présents sous la forme d'espèces chargées à la surface des cellules microbiennes et de l'absorption des métaux au sein des cellules microbiennes. D'autre part l'activité biologique mise en évidence à la surface des racines pourrait

vraisemblablement intervenir dans des processus de biodégradation des composés organiques tels que les hydrocarbures. Enfin, cette étude a également permis de mettre en avant la pérennité des marais flottants puisque les plantes mises en œuvre dans ces systèmes sont capables de poursuivre leur croissance même après qu'une grande proportion de leurs biomasses aériennes et racinaires ait été faucardée.

L'étude menée à pleine échelle telle qu'elle a été conduite n'a pas permis d'évaluer les performances épuratoires en conditions réelles des marais flottants sur l'élimination de la pollution métallique dissoute présente dans les eaux de ruissellement. Les performances épuratoires d'un procédé de traitement doivent pouvoir s'évaluer dans des conditions paramétriques contrôlées (flux, débit et charge en entrée et en sortie), ce qui est difficilement réalisable pour la plupart des bassins de rétention autoroutier existants. En effet, pour un même site, l'alimentation de ces ouvrages en termes de charges hydraulique et polluante peut être très variable d'un évènement pluvieux à l'autre. L'intensité, la durée et la fréquence des précipitations sont à l'origine de cette variabilité et représentent autant de paramètres qui ne peuvent être maîtrisés. De plus les bassins de rétention autoroutiers sont souvent précédés d'ouvrages d'infiltration tels que des noues et des fossés à l'origine de l'infiltration d'une partie des eaux, constituant ainsi une perte de la charge hydraulique qu'il faudrait pouvoir quantifier. Une alternative serait donc de s'orienter vers d'autres types d'effluents pour lesquels le traitement a lieu dans des conditions qui sont davantage contrôlées en termes de flux hydraulique et de charge polluante. Cela peut être le cas par exemple des effluents industriels ou encore des lixiviats de décharges municipales. Les effluents industriels sont des effluents fortement chargés pour lesquels les procédés de traitement intensifs dont les temps de séjours sont relativement courts sont privilégiés. Aussi, un procédé de phytoremediation dont les temps de séjour s'expriment en mois voire en années semble donc peu adapté à ce type d'effluent. Les lixiviats de décharges sont quant à eux des effluents encore produits par les décharges municipales des dizaines d'années après la fermeture de celles-ci et représentent un risque permanent de dégradation de l'environnement s'ils ne sont pas traités efficacement. Ces effluents nécessiteraient donc le développement de procédés de traitement qui soient économiquement et durablement viables.

Les perspectives de ce travail de thèse pourraient donc concerner l'utilisation de marais flottants pour le traitement des lixiviats de décharges. Ces derniers sont des effluents

complexes chargés en divers polluants, les principaux étant la matière organique biodégradable et faiblement ou non biodégradable (DBO_5, DCO), l'azote, le phosphore, les chlorures et les métaux lourds. Les concentrations de ces polluants mesurées dans les lixiviats sont très variables d'un site à l'autre et dépendent de la nature des déchets, de l'âge de la décharge, des précipitations, de la température, du stade de décomposition des déchets, etc.…(Jones *et al.* 2006). En revanche, quelque soit le site considéré, les concentrations des polluants dans ces effluents restent très élevées si on les compare à celle mesurées dans une eau d'adduction, dans une eau de rivière ou encore dans des eaux pluviales (cf annexe 2).

Compte tenu de la conductivité électrique et de la salinité élevées des lixiviats de décharges comparée à une eau douce, le recours à des marais flottants pour assurer par exemple un post traitement de ces effluents nécessitera la sélection de plantes aquatiques (enracinées ou flottantes) pouvant se développer dans des milieux salins. Comme il l'a été discuté tout au long de ce travail de thèse, la sélection des plantes devra également s'orienter vers des espèces indigènes présentant d'une part un fort taux de croissance afin de favoriser au mieux l'accumulation des polluants et d'autre part un système racinaire très développé compte tenu de la fonction filtrante de celui-ci et de l'activité biologique qui s'y développe. Une première étude menée sur site permettrait alors:

- de vérifier l'aptitude des plantes sélectionnées à se développer correctement au contact de lixiviats réels, au travers du suivi du taux de croissance des plantes, de la quantification de la production foliaire et aérienne (masse des parties aériennes et des racines produites, longueur et surface des racines) ;

- d'évaluer l'accumulation des métaux, de l'azote et du phosphore par les espèces sélectionnées (suivi régulier des concentrations de ces polluants dans la phase aqueuse, bilans entrée/sortie et mesure de ces polluants dans la biomasse végétale à la fin de l'étude) ;

- de démontrer la fonction filtrante du réseau racinaire qui se développe dans la colonne d'eau en réalisant un suivi de la turbidité et/ou des matières en suspension (MES) ;

- d’évaluer l’activité microbienne exercée à la surface des racines au travers d’une quantification des microorganismes (activité déshydrogénase, unités formant colonies) et d’une identification des communautés microbiennes ;
- de vérifier la biodégradation ou non des polluants organiques (suivi des concentrations dans la phase aqueuse).

A l’issue de cette étude, la ou les espèces végétales retenues à la fois pour sa ou leur capacité d’accumulation, de rétention, de filtration et éventuellement de biodégradation des polluants pourront conduire à la conception et au dimensionnement d’un procédé de traitement adapté. Pour cela, en fonction de la charge polluante entrante et des exigences de traitement attendues (limites de rejet admises), la surface totale flottante devra être calculée sur la base des résultats tirés de la première étude (croissance des plantes, accumulation, rétention et biodégradation des polluants, surface racinaire requise pour assurer une filtration suffisante des particules). Suivant la surface flottante déterminée (plusieurs centaines de mètres carrés), il sera possible d’envisager la construction de plusieurs modules flottants qui pourront être rattachés les uns aux autres. Cette disposition permettra ainsi une meilleure maniabilité du système par les opérateurs en particulier durant les phases de maintenance lorsqu’il faudra procéder au faucardage des plantes. Suivant la nature des espèces végétales sélectionnées et le climat associé à la zone géographique de mise en œuvre du dispositif, une à deux périodes de faucardage des plantes pourront être envisagées. Après faucardage, la biomasse végétale récoltée pourra être séchée à l’air libre et éventuellement valorisée énergétiquement. Par exemple, il pourra être envisagé une pyrolyse et/ou une gazéification de celle-ci, avec un traitement adéquat des fumées générées. Ce traitement thermique permettra d’une part de concentrer les polluants métalliques dans les chars ou les cendres et d’autre part de diminuer les volumes de biomasse végétale à transférer par la suite en centre d’enfouissement.

Une schématisation globale du procédé de traitement suggéré et incluant les différents processus physiques, chimiques et biologiques susceptibles d’intervenir dans l’épuration de ces effluents est proposée sur la figure 1 :

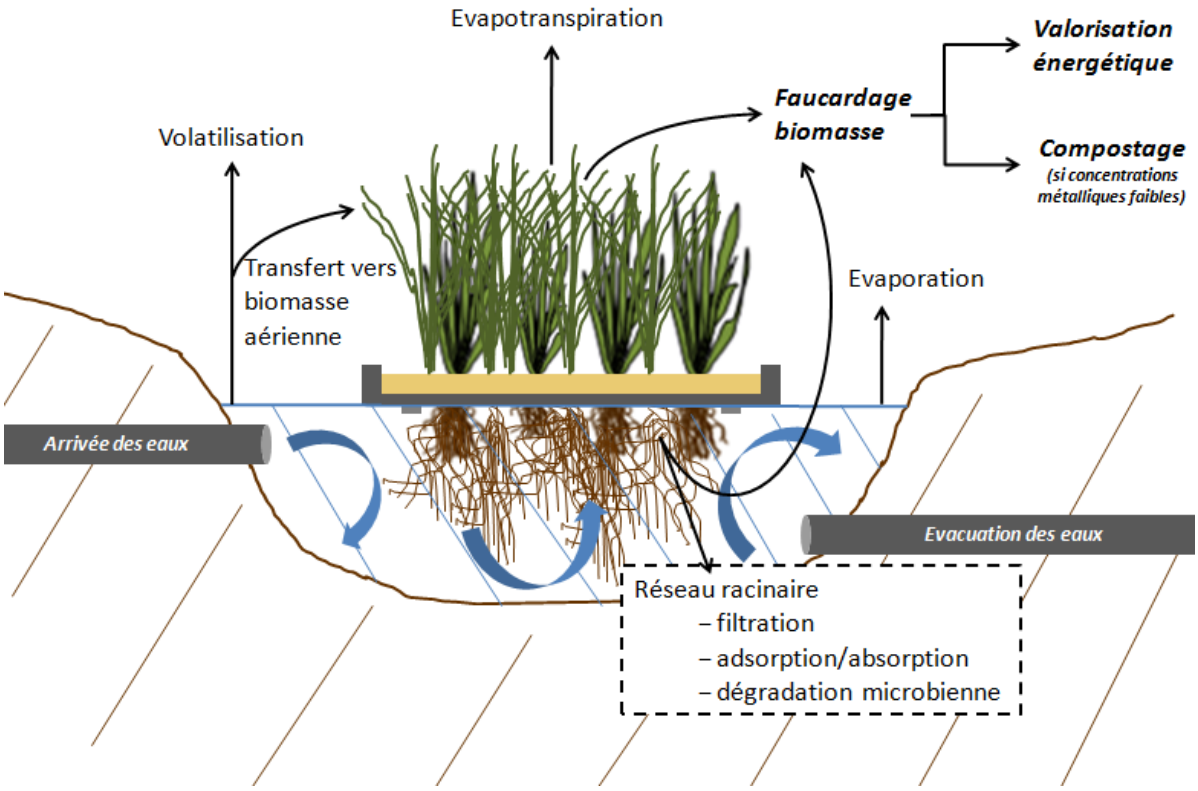


Figure 1 Schématisation d'un procédé par marais flottant pour un post traitement des lixiviats de décharges et processus physiques, chimiques et biologiques mis en jeu (Adapté de Jones et al. 2006)

Enfin, une évolution des marais flottants pouvant être envisagée à long terme réside dans l'emploi de matériaux naturels imputrescibles pour la construction de ces systèmes flottants. Au bout de plusieurs années de mise en service de ces systèmes, de tels matériaux pourront à leur tour subir un traitement thermique.

L'approche qui a ainsi été proposée en tant que perspective à ce travail de thèse devrait pouvoir permettre de concilier : traitement pérenne des lixiviats de décharges, phytotechnologies, réduction de l'impact environnemental de l'activité anthropique et préservation de la ressource en eau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Agence de l'Eau Rhône Méditérranée et Corse (1999). Epurations des eaux usées domestiques par filtre plantés de macrophytes: une étude bibliographique, Lyon.

Aiking, H.; Kok, K.; Van Heerikhuizen, H. and Van't Riet, J. Adaptation to cadmium by *Klebsiella aerogenes* growing in continuous culture proceeds mainly via formation of cadmium sulfide. *Appl. Environ. Microbiol*. **1982**, 44, 938-944.

Aiking, H.; Govers, H. and Van't Riet, J. Detoxification of mercury, cadmium and lead in *Klebsiella aerogenes* NTCC 418 growing in continuous culture. *Appl. Environ. Microbiol*. **1985**, 50 (5), 1262-1267.

Alemayehu E., Lennartz B. (2010). Adsorptive removal of nickel from water using volcanic rocks. *Appl Geochem.* **25**(10), 1596-1602.

Ali M. B., Tripathi R. D., Rai U. N., Pal A. and Singh S. P. (1999). Physico-chemical characteristics and pollution level of lake Nainital (U.P., India): Role of macrophytes and phytoplankton in biomonitoring and phytoremediation of toxic metal ions. *Chemosphere.* **39**(12), 2171-2182.

Almeida C. M. R., Mucha A. P. and Teresa Vasconcelos M. (2011). Role of different salt marsh plants on metal retention in an urban estuary (Lima estuary, NW Portugal). *Estuar Coast Shelf Sci.* **91**(2), 243-249.

Almeida C. M. R., Mucha A. P. and Vasconcelos M. T. S. D. (2006). Comparison of the role of the sea club-rush Scirpus maritimus and the sea rush Juncus maritimus in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Environmental Pollution.* **142**(1), 151-159.

Amir S., Jouraiphy A., Meddich A., El Gharous M., Winterton P. and Hafidi M. (2010). Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and 13C NMR. *J Hazard Mater.* **177**(1-3), 524-529.

Aprill, W. and R. C. Sims (1990). "Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil." Chemosphere **20**: 253-265.

Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97 – 1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées.

Åstebol S. O., Hvitved-Jacobsen T. and Simonsen O. (2004). Sustainable stormwater management at Fornebu—from an airport to an industrial and residential area of the city of Oslo, Norway. *Sci Total Environ.* **334-335**, 239-249.

Austin D., Maciolek D., Davis B. and Wallace S. (2007). Damköhler number design method to avoid clogging of subsurface flow constructed wetlands by heterotrophic biofilms. **56**(3), 8.

Azelvandre, P. Les desferrioxamines E et D_2 sidérophores de *Pseudomonas stutzeri*. Thèse de doctorat de l'Université Louis-Pasteur de Strasbourg, **1993**.

Azza N., Denny P., Van de Koppel J. and Kansiime F. (2006). Floating mats: their occurrence and influence on shoreline distribution of emergent vegetation. *Freshwat Biol.* **51**(7), 1286-1297.

Bäckström M., Karlsson S., Bäckman L., Folkeson L. and Lind B. (2004). Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Res.* **38**(3), 720-732.

Baker, A.J.M. and Brooks, R.R. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery.* **1**(22), 81-126.

Baillargeon G. (1999). Statistique appliquée et outils d'amélioration de la qualité. SMG, Trois-Rivières (QC).

Barbosa A. E.and Hvitved-Jacobsen T. (1999). Highway runoff and potential for removal of heavy metals in an infiltration pond in Portugal. *Sci Total Environ.* **235**(1-3), 151-159.

Benoit, P., E. Barriuso and G. Soulas (1999). "Degradation of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol, and 4-chlorophenol in soil after sorption on humified and nonhumified organic matter."Journal of Environmental Quality **28**(4), 1127-1135.

Berbee R., Rijs G., De Brouwer R., Van Velzen L. (1999). Characterisation and treatment of runoff from highways in the Netherland paved with impervious and pervious asphalt. *Water Environment Research.* **71**(2), 183-190.

Beveridge, T. J. Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization. *Ann. Rev. Microbiol.* **1989**, 43, 147-171.

Billore S. K. and Prashant. (2008). Treatment performances of artificial floating reed beds under experimental mesocosm to improve the water quality of River Kshipra. *11th Internatinal Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control.*

Billore K., S., Singh N., Ram H.K.., Sharma J.K., Singh V.P, Nelson R.M and Dass P. (2001). Treatment of a molasses based distillery effluent in a constructed wetland in central India. **44**(11/12), VIII, 626 p.

Binet, P., J. M. Portal and C. Leyval (2000). "Dissipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass." Soil Biology and Biochemistry **32**(14): 2011-2017.

Bon-Jun K., Weiping C., Andrew C.C., Albert L.P. and Thomas C. Granato and Robert H. Dowdy. (2010). A root exudates based approach to assess the long-term phytoavailability of metals in biosolids-amended soils. *Environmental Pollution.* **158**(8), 2582-2588.

Bonanno G. (2011). Trace element accumulation and distribution in the organs of Phragmites australis (common reed) and biomonitoring applications. *Ecotoxicol Environ Saf.* **In Press, Corrected Proof**.

Bonanno G. and Lo Giudice R. (2010). Heavy metal bioaccumulation by the organs of Phragmites australis (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecol Ind.* **10**(3), 639-645.

Bosshard, P. P.; Bachofen, R. and Brandl, H. Metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*. *Environ. Sci. Technol*. **1996**, 30, 3066-3070.

Bradl H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J Colloid Interface Sci.* **277**(1), 1-18.

Bragato C., Brix H. and Malagoli M. (2006). Accumulation of nutrients and heavy metals in Phragmites australis (Cav.) Trin. ex Steudel and Bolboschoenus maritimus (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed. *Environmental Pollution.* **144**(3), 967-975.

Brainard, J. R.; Strietelmeier, B. A.; Smith, P. H.; Langston-Unkefer, P. J.; Barr, M. E. and Ryan, R. R.(1992). Actinide binding and solubilization by microbial siderophores. *Radiochimica Acta* 58/59, 357-363.

Bratieres K., Fletcher T. D., Deletic A. and Zinger Y. (2008). Nutrient and sediment removal by stormwater biofilters: A large-scale design optimisation study. *Water Res.* **42**(14), 3930-3940.

Brix H. and Schierup H. H. (1989). The use of aquatic macrophytes in water pollution control. *Ambio.* **18**(2), 100-107.

Bubbico R., Maschio G., Mazzarotta B., Milazzo M. F. and Parisi E. (2006). Risk management of road and rail transport of hazardous materials in Sicily. *J Loss Prev Process Ind.* **19**(1), 32-38.

Budai P. and Clement A. (2011). Refinement of national-scale heavy metal load estimations in road runoff based on field measurements. *Transportation Research Part D: Transport and Environment.* **16**(3), 244-250.

Bulc T. and Sajn Slak A. (2003). Performance of constructed wetland for highway runoff treatment. **48**(2), 315; IX, 382 p.; 8-322.

Calheiros C. S. C., Rangel A. O. S. S. and Castro P. M. L. (2007). Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. *Water Res.* **41**(8), 1790-1798.

Cambrollé J., Redondo-Gómez S., Mateos-Naranjo E. and Figueroa M. E. (2008). Comparison of the role of two Spartina species in terms of phytostabilization and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Mar Pollut Bull.* **56**(12), 2037-2042.

Camponelli K. M., Lev S. M., Snodgrass J. W., Landa E. R. and Casey R. E. (2010). Chemical fractionation of Cu and Zn in stormwater, roadway dust and stormwater pond sediments. *Environmental Pollution.* **158**(6), 2143-2149.

CERTU (2008). L'assainissement pluvial intégré dans l'aménagement: Éléments clés pour le recours aux techniques alternatives.

Chandra R., Yadav S., Bharagava R. N. and Murthy R. C. (2008). Bacterial pretreatment enhances removal of heavy metals during treatment of post-methanated distillery effluent by Typha angustata L. *J Environ Manage.* **88**(4), 1016-1024.

Chen H., Yao J., Wang F., Choi M. M. F., Bramanti E. and Zaray G. (2009). Study on the toxic effects of diphenol compounds on soil microbial activity by a combination of methods. *J Hazard Mater.* **167**(1-3), 846-851.

Chocat, B. (1997). Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement. *Eurydice92, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1124 p.*

Cicchella D., De Vivo B. and Lima A. (2003). Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Sci Total Environ.* **308**(1-3), 121-131.

Clemens S. (2006). Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie.* **88**(11), 1707-1719.

Collin P. (2001). L'adaptation au milieu chez les plantes vasculaires. *L'Année Biologique.* **40**, 21-42.

Corgié, S. C., E. J. Joner and C. Leyval (2003). "Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots." Plant and Soil **257**(1): 143-150.

Covelo E. F., Vega F. A. and Andrade M. L. (2007). Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *J Hazard Mater.* **140**(1-2), 308-315.

Davis, L. C., S. Castro-Diaz, Q. Zhang and L. E. Erickson (2002). "Benefits of vegetation for soils with organic contaminants." Critical Reviews in Plant Sciences **21**(5): 457-491.

Davis B. and Birch G. (2010). Comparison of heavy metal loads in stormwater runoff from major and minor urban roads using pollutant yield rating curves. *Environmental Pollution.* **158**(8), 2541-2545.

Davison L., Pont D., Bolton K. and Headley T. (2006). Dealing with nitrogen in subtropical Australia: Seven case studies in the diffusion of ecotechnological innovation. *Ecol Eng.* **28**(3), 213-223.

Delclaux F. and Hilaire V. (1996). Premier essais de détermination du coefficient de ruissellement décennal à l'aide de règles floues. *L'Hydrologie tropicale: géosciences et outils pour le développement.* **238**, 413-424.

Demirezen D. and Aksoy A. (2006). Common hydrophytes as bioindicators of iron and manganese pollutions. *Ecol Ind.* **6**(2), 388-393.

Deng H., Ye Z. H. and Wong M. H. (2006). Lead and zinc accumulation and tolerance in populations of six wetland plants. *Environmental Pollution.* **141**(1), 69-80.

Deng H., Ye Z. H. and Wong M. H. (2004). Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution.* **132**(1), 29-40.

De Stephani G., Tochetto, D. and Borin, M. (2010). Performances of floating systems as tertiary treatment for urban wastewater. *12th Internatinal Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control.*

Deschene M. (2002). Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Dietz M. E. and Clausen J. C. (2008). Stormwater runoff and export changes with development in a traditional and low impact subdivision. *J Environ Manage.* **87**(4), 560-566.

Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.

Directive 98/69/EC. Directive 98/69/EC of the European Parliament and the Council of the 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council 70/220/EEC.

Directive 98/70/EC. Directive 98/70/EC of the European Parliament and the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC.

Directive 86/278/EEC of the Council of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.

Dodge Y. (1993). Statistique: Dictionnaire encyclopédique. Dunod, Paris.

Dubourguier, H.-C., D. Petit, A. Deram and C. Logeay (2001). Le phytomanagement éléments de synthèse, Lille, Pôle de Compétence Sites et Sédiments Pollués, 50 pages, ISBN : 2-9517290-0-6.

Durand C. (2003). Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial - Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques.

Durin B. (2006). Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France.

Ehrlich, H. L. *Geomicrobiology*, Third Edition by Marcel Dekker, Inc. New York, **1996**, Ch.18, 578-614.

Ervin G. N. and Wetzel R. G. (1997). Shoot:root dynamics during growth stages of the rush Juncus effusus L. *Aquat Bot.* **59**(1-2), 63-73.

Esser D., Ricard B., Magnouloux T., Daune L., Tregoat P. and Barbier J. M. (2004). Les filtres plantés de roseaux: application au traitement d'eaux pluviales. *Novatech.*

Fritioff Å., Greger M. (2006). Uptake and distribution of Zn, Cu, Cd, and Pb in an aquatic plant Potamogeton natans. *Chemosphere.* **63**(2), 220-227.

Furukawa, K. and Tonomura, K. *Agric. Biol. Chem*. **1972**, 36, 217-226.

Gadd, G. M. Metals and microorganisms : a problem of definition. *FEMS Microbiol. Lett.* **1992**, 100, 197-204.

Gadd, G. M. Microbial formation and transformation of organometallic and organometaloid compounds. *FEMS Microbiol. Rev.* **1993**, 11, 297-316.

Gadd, G. M. and Griffiths, A. J. Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microb. Ecol.* **1978**, 4, 303-317.

Garbett P. (2005). An investigation into the application of floating reed bed and barley straw techniques for the remediation of eutrophic waters. *Water and Environment Journal.* **19**(3), 174-180.

García C., Moreno D. A., Ballester A., Blázquez M. L. and González F. (2001). Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Eng.* **14**(9), 997-1008.

Garnaud S., Mouchel J. M., Chebbo G. and Thevenot D. R. (2001). Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain . *TSM*. **5**, 30-40.

Ghorbel-Abid I. and Trabelsi-Ayadi M. (2011). Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry.* **In Press, Corrected Proof**.

Giroud V., Esser D., Fournet L. and Davoli L. (2007). Les filtres plantés de roseaux pour le traitement des eaux pluviales: notions d'efficacité. *Novatech.*

Goncalves A., Domínguez J. R. and Alvarado J. (2008). Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *Talanta.* **75**(2), 523-527.

Grybos M., Davranche M., Gruau G. and Petitjean P. (2007). Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *J Colloid Interface Sci.* **314**(2), 490-501.

GVRD (2005). Stormwater Source Control Design Guidelines. Vancouver.

Hao, O. J.; Chen, J. M.; Huang, L. and Buglass, R. L. Sulfate-reducing bacteria. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1996**, 26 (1), 155-187.

Hares R. J. and Ward N. I. (1999). Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London Orbital (M25) motorway. *Sci Total Environ.* **235**(1-3), 169-178.

Headley T. R., Huett D.O. and Davison L. (2001). The removal of nutrients from plant nursery irrigation runoff in subsurface horizontal-flow wetlands. **44**(11/12), VIII, 626 p.

Headley G. and Lockley J.C. (1975). Quality of water discharged from an urban motorway. *Water Pollution Control.* **74**(6), 659-674.

Headley, T.R. and Tanner, C.C. (2008). Floating treatment wetlands: an innovative option for stormwater quality applications. *11th International Conference on Wetland System for Water Pollution Control.*

Headley T. R. and T.,C.C. (2007). Floating Wetlands for Stormwater Treatment: Removal of Copper, Zinc and Fine Particulates, Acukland Regional Council, Auckland, Nouvelle-Zélande.

Headley, T.R. and Tanner, C.C. (2006). *Application of Floating Wetlands for Enhanced Stormwater Treatment: A review*, Auckland, Nouvelle-Zélande.

Hébrard-Labit C. (2006). Recommandations pratiques pour la gestion des produits de l'assainissement pluvial. , Paris, France.

Helmreich B., Hilliges R., Schriewer A. and Horn H. (2010). Runoff pollutants of a highly trafficked urban road – Correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere.* **80**(9), 991-997.

Hernlem, B. J.; Vane, L. M. and Sayles, G. D. The application of siderophores for metal recovery and waste remediation : Examination of correlations for prediction of metal affinities. *Wat. Res.* **1999**, 33 (4), 951-960.

HIGGINS James and MACLEAN Michael. (2002). The use of a very large constructed sub-surface flow wetland to treat glycol-contaminated stormwater from aircraft De-icing operations. **37**(4), 8.

Hjortenkrans D. S. T., Bergbäck B. G. and Häggerud A. V. (2007). - Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. - *Environmental Science & Technology.* (- 15), - 5224.

Huang G J., Du P., Ao C., Lei M., Zhao D., Ho M. and Wang Z. (2007). Characterization of surface runoff from a subtropics urban catchment. *Journal of Environmental Sciences.* **19**(2), 148-152.

Hubbard R.K., Gascho G.J. and Newton G.L. (2004). Use of floating vegetation to remove nutrients from swine lagoon wastewater. **47**(6), 10.

Hubbard R. K. (2010). Floating Vegetated Mats for Improving Surface Water Quality. , 211-244.

Hwang H., Foster G. D. (2006). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. *Environmental Pollution.* **140**(3), 416-426.

Jennings D. B. and Taylor Jarnagin S. (2002). Changes in anthropogenic impervious surfaces, precipitation and daily streamflow discharge: a historical perspective in a mid-atlantic subwatershed. *Landscape Ecology.* **17**(5), 471-489.

Jensch D. and Poschlod P. (2008). Germination ecology of two closely related taxa in the genus Oenanthe: Fine tuning for the habitat? *Aquat Bot.* **89**(4), 345-351.

Johnston C. A. (1993). Mechanisms of water wetland water quality interaction. Lewis Publishers.

Jones D. L., Williamson K. L. and Owen A. G. (2006). Phytoremediation of landfill leachate. *Waste Manage.* **26**(8), 825-837.

Jönsson J., Jönsson J. and Lövgren L. (2006). Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. *Appl Geochem.* **21**(3), 437-445.

Justin M. Z., Pajk N., Zupanc V. and Zupančič M. (2010). Phytoremediation of landfill leachate and compost wastewater by irrigation of Populus and Salix: Biomass and growth response. *Waste Manage.* **30**(6), 1032-1042.

Kalbitz K. and Wennrich R. (1998). Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Sci Total Environ.* **209**(1), 27-39.

Karlsson K., Viklander M., Scholes L. and Revitt M. (2010). Heavy metal concentrations and toxicity in water and sediment from stormwater ponds and sedimentation tanks. *J Hazard Mater.* **178**(1-3), 612-618.

Kayhanian M., Suverkropp C., Ruby A. and Tsay K. (2007). Characterization and prediction of highway runoff constituent event mean concentration. *J Environ Manage.* **85**(2), 279-295.

Kercher, S. M. and J. B. Zedler (2004). "Flood tolerance in wetland angiosperms: acomparison of invasive and noninvasive species." Aquatic Botany **80**(2): 89-102.

Kerr-Upal M., Seasons M. and Mulamoottil G. (2000). Retrofitting a stormwater management facility with a wetland component. (8), 276.

Khan, S., Ahmad, I., Shah, M. T., Rehman, S., & Khaliq, A. (2009). Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Environmental Management*, *90*(11), 3451-3457.

Kiem S. (2002). Heavy metal pollution of water from road runoff. Thèse de Doctorat, School of Engineering, James Cooks University.

Kirk, J. L., J. N. Klironomos, H. Lee and J. T. Trevors (2005). "The effects of perennial ryegrass and alfalfa on microbial abundance and diversity in petroleum contaminated

soil." Environmental Pollution **133**(3): 455-465.

Kite G. C., Stoneham C. A., Veitch N. C., Stein B. K. and Whitwell K. E. (2006). Application of liquid chromatography–mass spectrometry to the investigation of poisoning by Oenanthe crocata. *Journal of Chromatography B.* **838**(1), 63-70.

Kraal P., Jansen B., Nierop K. G. J. and Verstraten J. M. (2006). Copper complexation by tannic acid in aqueous solution. *Chemosphere.* **65**(11), 2193-2198.

Kulikowska D. and Klimiuk E. (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresour Technol.* **99**(13), 5981-5985.

Kyambadde Joseph, Kansiime Frank and Dalhammar G. (2005). Nitrogen and phosphorus removal in substrate-free pilot constructed wetlands with horizontal surface flow in Uganda. **165**(1-4), 23.

Kyambadde J., Kansiime F., Gumaelius L. and Dalhammar G. (2004). A comparative study of Cyperus papyrus and Miscanthidium violaceum-based constructed wetlands for wastewater treatment in a tropical climate. *Water Res.* **38**(2), 475-485.

Laborda, F.; Beech, I. B. and Sylvestre, M. The role of microorganisms in biosorption of toxic metals and radionuclides. *Int. Biodeterior. Biodegrad*. **1995**, 35 (1-3), 17-40.

Lee C., Lee C., Lee F., Tseng S. and Liao C. (2004). Performance of subsurface flow constructed wetland taking pretreated swine effluent under heavy loads. *Bioresour Technol.* **92**(2), 173-179.

Legret M. (2001). Pollution et impact d'eaux de ruissellement de chaussées. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.

Legret M. and Pagotto C. (1999). Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Sci Total Environ.* **235**(1-3), 143-150.

Lesage E., Rousseau D. P. L., Meers E., Tack F. M. G. and De Pauw N. (2007). Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flanders, Belgium. *Sci Total Environ.* **380**(1-3), 102-115.

Leung C.and Jiao J. J. (2006). Heavy metal and trace element distributions in groundwater in natural slopes and highly urbanized spaces in Mid-Levels area, Hong Kong. *Water Res.* **40**(4), 753-767.

Lguirati A., Ait Baddi G., El Mousadik A., Gilard V., Revel J. C. and Hafidi M. (2005). Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill composts. *Int Biodeterior Biodegrad.* **56**(1), 8-16.

Li M., Wu Y., Yu Z., Sheng G. and Yu H. (2009). Enhanced nitrogen and phosphorus removal from eutrophic lake water by Ipomoea aquatica with low-energy ion implantation. *Water Res.* **43**(5), 1247-1256.

Li X., Song H., Li W., Lu X. and Nishimura O. (2010). An integrated ecological floating-bed employing plant, freshwater clam and biofilm carrier for purification of eutrophic water. *Ecol Eng.* **36**(4), 382-390.

Liang Z. and Liu J. (2008). Landfill leachate treatment with a novel process: Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system. *J Hazard Mater.* **151**(1), 202-212.

Lozano A., Muñoz Á., Macías L. and Antún J. P. (2011). Hazardous materials transportation in Mexico City: Chlorine and gasoline cases. *Transportation Research Part C: Emerging Technologies.* **19**(5), 779-789.

Luhana L., Shoki R., Warner L., Mao H., Boulter P., McCrae I., Wright J. and Osborn D. (2004). Measurement of non-exhaust particulate matter, characterization of exhaust particulate emissions from road vehicules (PARTICULATES), Brussels.

Lung W. and Light R. N. (1996). Modelling copper removal in wetland ecosystems. *Ecol Model.* **93**(1-3), 89-100.

Maine M. A., Suñe N., Hadad H., Sánchez G. and Bonetto C. (2006). Nutrient and metal removal in a constructed wetland for wastewater treatment from a metallurgic industry. *Ecol Eng.* **26**(4), 341-347.

Makepeace D.K., Smith D.W. and Stanley S.J. (1995). Urban stormwater quality: summary of contaminant data. **25**(2).

Mangani G., Berloni A., Bellucci F., Tatano F. and Maione M. (2005). Evaluation of the pollutant content in road runoff first flush waters. **160**(1-4), 16.

Marchand L., Mench M., Jacob D. L. and 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), 3447-3461.

Mark A. and Marek P. E. (2009). Hydraulic Design Manual, Texas.

Markert B. (2007). Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.* **21**(Supplement 1), 77-82.

Masciandaro G., Ceccanti B. and Garcia C. (2000). “In situ” vermicomposting of biological sludges and impacts on soil quality. *Soil Biol Biochem.* **32**(7), 1015-1024.

Matagi S.V, Swai D. and Mugabe R. (1998). A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Afr J Trop Hydrobiol Fish.* **8**(1-2), 13-25.

Mays P. A. and Edwards G. S. (2001). Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecol Eng.* **16**(4), 487-500.

McKenzie C.H., Ayoko G. A., Morawska L., Ristovski Z. D., Jayaratne E. R. and Kokot S. (2006). A comparative study of the elemental composition of the exhaust emissions of cars powered by liquefied petroleum gas and unleaded petrol. *Atmos Environ.* **40**(17), 3111-3122.

Metropolitan-council (2001). Minesota Urban small sites BMP manual**:** 156 p.

Milner M. J. and Kochian L. V. (2008). Investigationg heavy metal hyperaccumulation using Thlaspi caerulescens as a model system. *Annals of Botany.* **102**(1), 3-13.

Mishra V. K. and Tripathi B. D. (2009). Accumulation of chromium and zinc from aqueous solutions using water hyacinth (Eichhornia crassipes). *J Hazard Mater.* **164**(2-3), 1059-1063.

Morton O., Puchelt H., Hernández E. and Lounejeva E. (2001). Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *J Geochem Explor.* **72**(3), 223-227.

Murakami M., Nakajima F. and Furumai H. (2008). The sorption of heavy metal species by sediments in soakaways receiving urban road runoff. *Chemosphere.* **70**(11), 2099-2109.

Murray-Gulde C. L., Bearr J. and Rodgers J. H. (2005). Evaluation of a constructed wetland treatment system specifically designed to decrease bioavailable copper in a wastestream. *Ecotoxicol Environ Saf.* **61**(1), 60-73.

Na H. R., Kim C. and Choi H. (2010). Genetic relationship and genetic diversity among Typha taxa from East Asia based on AFLP markers. *Aquat Bot.* **92**(3), 207-213.

Nabulo G., Oryem-Origa H. and Diamond M. (2006). Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda. *Environ Res.* **101**(1), 42-52.

Neilands, J. B. Siderophore systems of bacteria and fungi, in *Metal ions and Bacteria*, Beveridge, T. J. and Doyle, R. J., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1989**, 295-324.

Office Parlementaire d'Évaluation des Choix Scientifiques et Techniques Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France, Paris.

Ogale, S. S. and Deobagkar, D. N. A high molecular weight plasmid of *Zymomonas mobilis* harbours genes for $HgCl_2$ resistance. *Biotechnol. Lett*. **1988**, 10, 43-48.

Osem Y., Chen Y., Levinson D. and Hadar Y. (2007). The effects of plant roots on microbial community structure in aerated wastewater-treatment reactors. *Ecol Eng.* **29**(2), 133-142.

Ohtake, H.; Cervantes, C. and Silver, S. Decreased chromate uptake in *Pseudomonas fluorescens* carrying a chromate resistance plasmid. *J. Bacteriol*. **1987**, 169 (8), 3853-3856.

Pagotto C. (1999). Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

Pagotto C., Legret M. and Le Cloirec P. (2000). Comparison of the hydraulic behaviour and the quality of highway runoff water according to the type of pavement. *Water Res.* **34**(18), 4446-4454.

Paul, E.A. and Clark, F.E. Soil microbiology and biochemistry.Academic press, INC,Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, **1989.**

Peverly, J. H., J. M. Surface and T. Wang (1995). "Growth and trace metal absorption by Phragmites australis in wetlands constructed for landfill leachate treatment."

Ecological Engineering **5**(1): 21-35.

Philbrick C. T. and Les D. H. (2000). Phylogenetic studies in Callitriche: implications for interpretation of ecological, karyological and pollination system evolution. *Aquat Bot.* **68**(2), 123-141.

Poole, R. K. and Gadd, G. M. (Eds.) *Metal-Microbe Interactions*, IRL Press, Oxford, **1989**.

Ragusa S. R., McNevin D., Qasem S. and Mitchell C. (2004). Indicators of biofilm development and activity in constructed wetlands microcosms. *Water Res.* **38**(12), 2865-2873.

Raskin, I. and Ensley, B.D. (2000). Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean-up the environment. , New York.

Ravindra K., Bencs L. and Van Grieken R. (2004). Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci Total Environ.* **318**(1-3), 1-43.

Revitt D. M., and Morrison G. M. (1987). Metal speciation variations within separate stormwater systems. *Environmental Technology Letters.* **8**(1), 373.

Revitt D. M., Shutes R.B.E., Llewellyn N.R. and Worall P. (1997). Experimental reedbed systems for the treatment of airport runoff. **36**(8-9), XI, 405 p.

Revitt D. M., Shutes R. B. E., Jones R. H., Forshaw M. and Winter B. (2004). The performances of vegetative treatment systems for highway runoff during dry and wet conditions. *Sci Total Environ.* **334-335**, 261-270.

Samecka-Cymerman A. and Kempers A. J. (2001). Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former

open cut brown coal mines) differing in stage of acidification. *Sci Total Environ.* **281**(1-3), 87-98.

Sansalone J. J. and Buchberger S. G. (1997). Partitionning and first flush of metals in urban roadway stormwater. *Journal of Environmental Engineering.* **123**(2), 134-143.

Sansalone J. J. and Kim J. (2008). Suspended particle destabilization in retained urban stormwater as a function of coagulant dosage and redox conditions. *Water Res.* **42**(4-5), 909-922.

Sasmaz A., Obek E. and Hasar H. (2008). The accumulation of heavy metals in Typha latifolia L. grown in a stream carrying secondary effluent. *Ecol Eng.* **33**(3-4), 278-284.

Sheoran A. S. and Sheoran V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Eng.* **19**(2), 105-116.

Sengupta A.K. (2002). Environmental separation of heavy metals: Engineering processes. Lewis Publishers.

SETRA (1993). L'eau et la route: problématique des milieux aquatiques.

Shutes R.B.E., Revitt D.M., Scholes L.N.L., Forshaw M. and Winter B. (2001). An experimental constructed wetland system for the treatment of highway runoff in the UK. **44**(11/12), VIII, 626 p.

Sidenko N. V., Khozhina E. I. and Sherriff B. L. (2007). The cycling of Ni, Zn, Cu in the system “mine tailings–ground water–plants”: A case study. *Appl Geochem.* **22**(1), 30-52.

Sigg, L., Behra, P., & Stumm, W. (2000). Chimie des milieu aquatiques – Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l’environnement – 2ème Cycle Ecole d’Ingénieurs. *3ème Edition, Dunod, Paris, 567 p.*

Silver, S.; Laddaga, R. A. and Misra, T. K. Plasmid-determined resistance to metal ions, in *Metal-microbe interactions*, Poole, R. K. & Gadd, G. M., IRL Press, Oxford, **1989**, 49-64.

Smith J. J. and McFeters G. A. (1997). Mechanisms of INT (2-(4-iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl tetrazolium chloride), and CTC (5-cyano-2,3-ditolyl tetrazolium chloride) reduction in Escherichia coli K-12. *J Microbiol Methods.* **29**(3), 161-175.

Smith M. P. and Kalin M. (2000). Floating wetlands vegetation covers for suspended solids removal. *Treatment Wetlands for Water Quality Improvement, Proceedings of Quebec conference.*

Smith, R.M. and Martell, A.E. (1976). Critical stability constants. Plenum Press, New York.

Song H., Li X., Lu X. and Inamori Y. (2009). Investigation of microcystin removal from eutrophic surface water by aquatic vegetable bed. *Ecol Eng.* **35**(11), 1589-1598.

Sörme L. and Lagerkvist R. (2002). Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Sci Total Environ.* **298**(1-3), 131-145.

Stottmeister, U., A. Wie[ss]ner, P. Kuschk, U. Kappelmeyer, M. Kastner, O. Bederski, R. A. Muller and H. Moormann (2003). "Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment." Biotechnology Advances **22**(1-2): 93-117.

Stotz G. and Krauth K. (1994). The pollution of effluents from pervious pavements of an experimental highway section: first results.

Sunghyun K., Hyewon L. and Insook L. (2010). Enhanced heavy metal phytoextraction by Echinochloa crus-galli using root exudates. *Journal of Bioscience and Bioengineering.* **109**(1), 47-50.

Sutter M. E., Hon S. L., Chang A. S., Schwartz M. D., Algren D. A., Schier J. G., Lando J. and Lewis L. S. (2010). Transportation-Related Hazardous Materials Incidents and the Role of Poison Control Centers. *Am J Prev Med.* **38**(6), 663-666.

Tanner, C. C. (1996). "Plants for constructed wetland treatment systems -- A comparison of the growth and nutrient uptake of eight emergent species." Ecological Engineering**7**(1): 59-83.

Tanner C. C., Headley T. R. (2011). Components of floating emergent macrophyte treatment wetlands influencing removal of stormwater pollutants. *Ecol Eng.* **37**(3), 474-486.

Terzakis S., Fountoulakis M. S., Georgaki I., Albantakis D., Sabathianakis I., Karathanasis A. D., Kalogerakis N. and Manios T. (2008). Constructed wetlands treating highway runoff in the central Mediterranean region. *Chemosphere.* **72**(2), 141-149.

Todd J., Brown E. J. G. and Wells E. (2003). Ecological design applied. *Ecological Engineering.* **20**, 421.

Tuccillo M. E. (2006). Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm sewers. *Sci Total Environ.* **355**(1-3), 288-300.

Van Acker J., Buts L. and Thoeye,C. and De Gueldre,G. (2005). Floating plants beds: BAT for CSO treatment. *Books of Abstract from International Symposium on Wetlands Pollutant Dynamics and Control.* , 186-187.

Van de Moortel Annelies M.K., Meers Erik, Pauw Niels D. and Tack Filip M.G. (2010). Effects of Vegetation, Season and Temperature on the Removal of Pollutants in Experimental Floating Treatment Wetlands. **212**(1-4), 17.

Verbruggen N., Hermans C. and Schat H. (2009). Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. *Curr Opin Plant Biol.* **12**(3), 364-372.

Volesky, B. *Biosorption of Heavy Metals*, Ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston, **1990**, 396 p.

Volkoff B., Polo A. and Cerri C. (1988). Caractéristiques physico-chimique des sols tropicaux du Brésil. Distinction fondamentale entre les sols équatoriaux et les sols des régions à climat tropical contrasté. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre.* **307**(1), 95-100.

Vymazal J., Greenway M., Tonderski K., Brix H. and Mander Ü. (2006). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **190**, 69-96.

Walker D. J., Hurl S. (2002). The reduction of heavy metals in a stormwater wetland. *Ecol Eng.* **18**(4), 407-414.

Wang, C. L.; Michels, P. C.; Dawson, S. C.; Kitisakkul, S.; Baross, J. A.; Keasling, J. D. and Clark, D. S. Cadmium removal by a new strain of *Pseudomonas aeruginosa* in aerobic culture. *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, 63 (10), 4075-4078.

Wang H., Jawitz J. W., White J. R., Martinez C. J. and Sees M. D. (2006). Rejuvenating the largest municipal treatment wetland in Florida. *Ecol Eng.* **26**(2), 132-146.

Westerlund K. -. (2001). Metal emissions from Stockholm traffic - Wear of brake linings., The Stcokholm Environment and Health Protection Administration, Stockholm.

White M. D. and Greer K. A. (2006). The effects of watershed urbanization on the stream hydrology and riparian vegetation of Los Peñasquitos Creek, California. *Landscape Urban Plann.* **74**(2), 125-138.

Wilkins D. A. (1978). The measurement of tolerance to edaphic factors by means of growth roots. *New Phytol.* **80**(3), 623-633.

Wong, T. H. F., P. F. Breen, N. L. G. Somes and S. D. Lloyd (1998). Managing urban stormwater using constructed wetlands. Industry Report 98/7. Cooperative Research Centre for Catchment Hydrology, Melbourne.

Wonnacott,T.H. and Wonnacott,R.J. (1999). Statistique: économie, gestion, sciences, mèdecine. Economica, Paris.

Wood, J. and Wang, H. Strategies for microbial resistance to heavy metals, in *Chemical processes in lakes*, Stumm, W., Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **1985**, 81-98.

Xu W., Liu H., Ma Q. and Xiong Z. (2007). Root Exudates, Rhizosphere Zn Fractions, and Zn Accumulation of Ryegrass at Different Soil Zn Levels. *Pedosphere.* **17**(3), 389-396.

Xueli Sun and Allen P.D. (2007). Heavy metal fates in laboratory bioretention systems. *Chemosphere.* **66**(9), 1601-1609.

Yang X., Feng Y., He Z. and Stoffella P. J. (2005). Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.* **18**(4), 339-353.

Yang Z., Zheng S., Chen J. and Sun M. (2008). Purification of nitrate-rich agricultural runoff by a hydroponic system. *Bioresour Technol.* **99**(17), 8049-8053.

Yoshitomi K. J. and Shann J. R. (2001). Corn (Zea mays L.) root exudates and their impact on 14C-pyrene mineralization. *Soil Biol Biochem.* **33**(12-13), 1769-1776.

Yousef Y. A., Wanielista M. P., Hvitved-Jacobsen T. and Harper H. H. (1984). Fate of heavy metals in stormwater runoff from highway bridges. *Sci Total Environ.* **33**(1-4), 233-244.

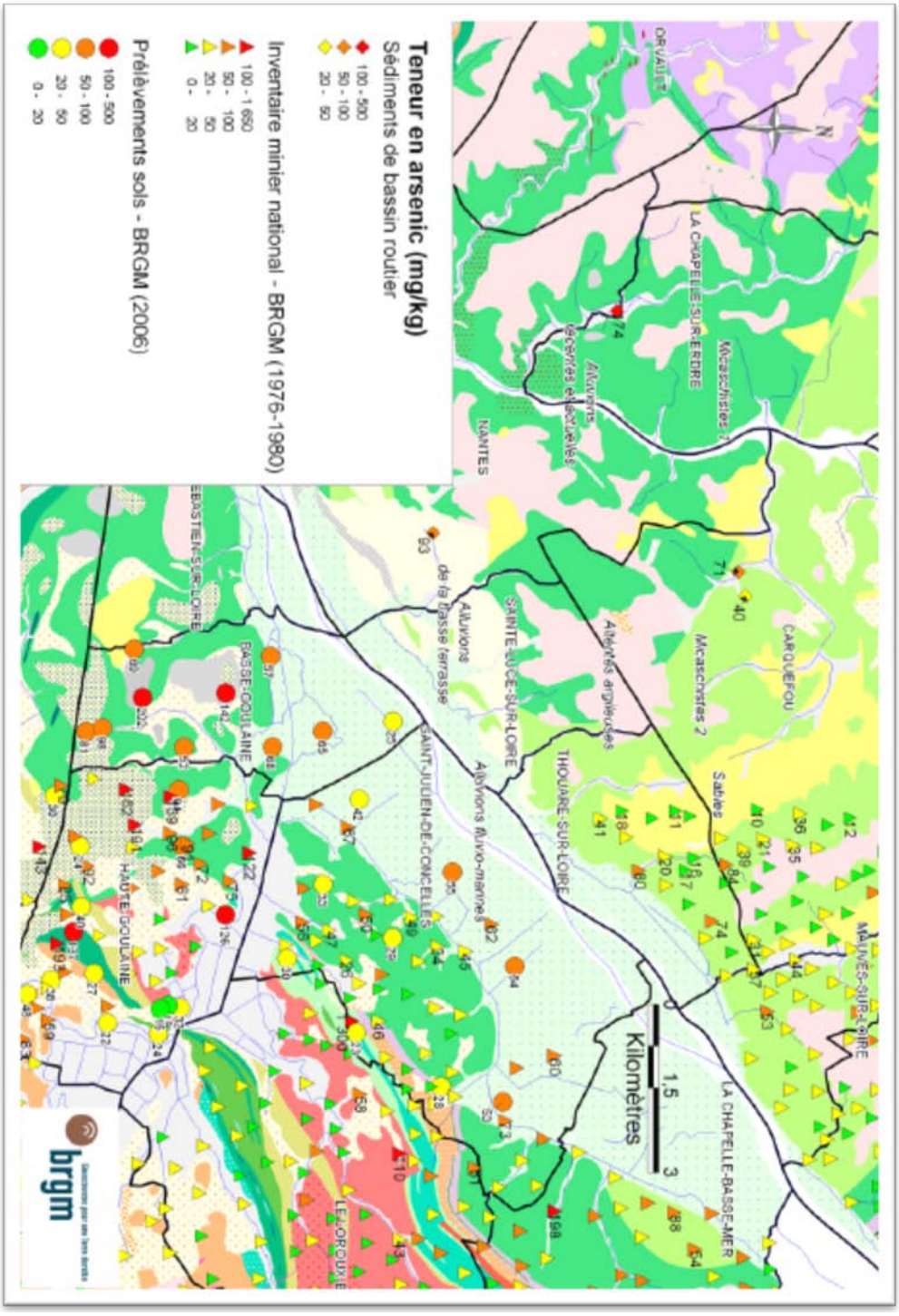
Zhang Z., Rengel Z. and Meney K. (2010). Cadmium Accumulation and Translocation in Four Emergent Wetland Species. *Water, Air, & Soil Pollution.* **212**(1), 239-249.

Zhou Q., Zhang J., Fu J., Shi J. and Jiang G. (2008). Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Anal Chim Acta.* **606**(2), 135-150.

ANNEXES

ANNEXE 1

Teneurs en arsenic des sols et des sédiments en région nantaise (Source : BRGM)



ANNEXE 2

Composition de quelques lixiviats de décharges municipales et comparaison avec une eau d'adduction, une eau de rivière et des eaux pluviales

Référence	Justin *et al.* 2010	Jones *et al.* 2006	Jones *et al.* 2006	Jones *et al.* 2006	Kulikowska & Klimiuk 2008	Liang & Liu 2008
Type d'effluent	*Eau d'adduction*	*Eau de rivière*	*Eaux pluviales*	*Lixiviats de décharges municipales*		
pH	7,5	6,3	4,9	7,5	7,8	8,5
CE (mS/cm)	0,47	0,49	0,02	27,7	-	-
N_{tot} (mg/L)	-	-	-	-	401	2117
NH_4^+ (mg/L)	<0,02	0,1	0,3	877	364	1972
P_{tot} (mg/L)	-	0,04	0,004	1,6	8,5	-
PO_4^{2-}(mg/L)	<0,01	-	-	-	6,1	-
COD (mg/L)	0,24	1,9	1,2	522	-	-
DCO (mg/L)	-	-	-	1400	1821	1703
DBO_5 (mg/L)	-	-	-	128	701	-
Cl^- (mg/L)	8,2	8,2	4,4	2080	954	-
Na (mg/L)	2,0	4,8	2,2	2421		2451
Zn (mg/L)	0,93	0,007	<0,001	0,2	0,29	0,02
Cr (mg/L)	<0,003	-	-	-	0,08	0,12
Cd (mg/L)	<0,0002	-	-	-	0,13	0,006
Cu (mg/L)	<0,003	-	-	-	0,09	0,02
Ni (mg/L)	<0,003	-	-	-	0,07	0,20
Pb (mg/L)	<0,003	-	-	-	1,84	0,01
Hg (mg/L)	-	-	-	-	0,02	-

Séverine Ladislas

Transfert de polluants au sein d'un ouvrage de traitement des eaux issues du ruissellement urbain – Mise au point d'un procédé de traitement complémentaire

Résumé

L'objectif de ce travail est d'évaluer le transfert des métaux lourds au sein d'une installation de traitement des eaux de ruissellement routier et de développer un procédé épuratoire qui permettrait de parfaire le traitement de ces eaux. La démarche scientifique déployée a d'abord consisté en la caractérisation des flux métalliques acheminés dans un bassin de rétention recevant des eaux de ruissellement provenant d'une autoroute et en l'évaluation du transfert de cette pollution métallique vers la végétation environnante. Les résultats de cette première étude ont permis de mettre en évidence : (1) un transfert des métaux lourds (Cd, Ni, Zn) des compartiments eau – sol vers les macrophytes aquatiques présent sur le site, (2) la capacité de ces macrophytes à accumuler des polluants métalliques au sein de leurs tissus et (3) le caractère bioindicateur de ces macrophytes pour assurer une surveillance de la pollution métallique présente dans les eaux de ruissellement. Compte tenu de la capacité des plantes à accumuler des métaux, en particulier au niveau de leurs racines, un procédé de phytoremediation appelé marais flottant a été proposé pour affiner le traitement des eaux de ruissellement. Les performances épuratoires de ces systèmes ont été évaluées en microcosmes et la faisabilité technique de pouvoir implanter de tels systèmes directement à la surface d'ouvrages existants a également été appréhendée. Les résultats ont démontré que les marais flottants peuvent tout à fait être mis en œuvre à la surface de bassins de rétention sous réserve que les matériaux choisis pour la construction de ces systèmes soient adaptés aux conditions environnementales. Les résultats ont également mis en évidence la capacité des marais flottants à éliminer les métaux présents en phase aqueuse ainsi que l'importance du réseau racinaire qui se développe dans la colonne d'eau sur la rétention des polluants et la filtration des particules fines en suspension. Enfin, cette étude a démontré que les marais flottants peuvent être considérés comme des systèmes de traitement pérennes et nécessitant très peu de maintenance.

Mots clés
Bassin de rétention, bioindicateur, biosurveillance, eaux de ruissellement urbain, macrophyte aquatique, marais flottant, métaux lourds

Abstract

The objective of this work is to evaluate the heavy metal transfer into an urban stormwater treatment device and to develop a treatment process which would allow improving the treatment of these waters. The scientific approach consisted first to characterize the metal loads forwarded into a retention pond receiving stormwater runoff coming from a highway and to evaluate the transfer of this metal pollution to the surrounding vegetation. The results of this preliminary study demonstrated: (1) a heavy metal transfer (Cd, Ni and Zn) from the water and soil compartments to the aquatic macrophytes present on the studied site, (2) the capacity of these macrophytes to accumulate metal pollutants into their tissues and (3) the bioindicator value of these macrophytes for biomonitoring of stormwater metal pollution. Regarding the capacity of plants to accumulate metals, especially in their roots, a phytoremediation process called floating treatment wetlands was proposed to improve urban stormwater quality. The treatment performances of these systems were evaluated through a microcosm experiment and the technical feasibility for implanting such floating systems directly on the surface of existing ponds was also evaluated. The results showed that floating treatment wetlands can be operated on the surface of retention pond provided that the material chosen for the construction of these systems are well adapted to environmental conditions. The results also brought to light the efficiency of floating treatment wetlands for metal uptake from water as well as the importance of the root system on pollutant retention and the filtration of fine suspended particles. Finally, this study showed that floating treatment wetlands can be considered as sustainable treatment systems that need low maintenance.

Key Words
Aquatic macrophyte, bioindicator, biomonitoring, floating treatments wetlands, heavy metal, retention pond, urban stormwater runoff

l'université nantes angers le mans
PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ECOLE DES MINES DE NANTES