



HAL
open science

Analyse détaillée de 27 mois de fonctionnement de 6 zones de rejet végétalisée (ZRVs) de taille semi-industrielle: Projet BIOTRYTIS

S. Papias, C. Crétollier, M. Gregson, Nicolas Forquet, Rémi Clément, L. Dherret, M. Le Guedard, A.M. Pourcher, H Budzinski, J. Pedelucq, et al.

► To cite this version:

S. Papias, C. Crétollier, M. Gregson, Nicolas Forquet, Rémi Clément, et al.. Analyse détaillée de 27 mois de fonctionnement de 6 zones de rejet végétalisée (ZRVs) de taille semi-industrielle: Projet BIOTRYTIS. [Rapport de recherche] AFB - Agence française pour la biodiversité; INRAE UR-Reversaal; INRAE UR-RiverLy; Communauté urbaine de Bordeaux, Esplanade Charles de Gaulle, 33076 Bordeaux; Université de bordeaux; Agence de l'eau Adour-Garonne. 2020, pp.233. hal-03266587

HAL Id: hal-03266587

<https://hal.inrae.fr/hal-03266587>

Submitted on 22 Jun 2021

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

Programme 2016/2018 – Thème 225 - Action n° 51

Analyse détaillée de 27 mois de fonctionnement de 6 ZRVs de taille semi- industrielle : Projet BIOTRYTIS

Rapport final

Décembre 2020

Sandrine PAPIAS
Clément CRETOLLIER
Maud GREGSON
Nicolas FORQUET
Rémi CLEMENT
Lysiane DHERRET
Marina Le GUEDARD
Anne-Marie POURCHER
Hélène BUDZINSKI
Julie PEDELUCQ
Karyn Le MENACH
Sylvie AUGAGNEUR
Jean-Jacques BESSOULE
Mathieu MASSON
Mathieu AHYERRE
Maxime BOUYER
Catherine BOUTIN
Cécile MIEGE
Marina COQUERY
Jean-Marc CHOUBERT

- Contexte de programmation et de réalisation

Le projet BIOTRYTIS a été initié dans le cadre de l'action Irstea-Onema n°46 (2013-2015) et est réalisé dans le cadre de l'action Irstea-AFB n°51 (2016-2018) « les Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) », domaine « L'eau en espace urbanisé », et constitue la sous-action 2 (2013-2015) et la sous-action 1 (2016-2018). Il porte sur un site expérimental instrumenté construit à Bègles (33) et comportant trois types de ZRV : « prairie » et « fossé » construits sur sol en place, et type « autre » construit avec des matériaux rapportés.

Le projet BIOTRYTIS de l'action ZRV implique Irstea Lyon-Villeurbanne (S. Papias, C. Crétollier, V. Bourgeois, A. Petitjean, N. Forquet, R. Clément, L. Dherret, P. Bados, J. Panay, O. Garcia, J. Aubert, M. Arrhor, M. Masson, M. Gregeson, C. Boutin, C. Miège, M. Coquery, J.M. Choubert), Irstea Bordeaux (J.C. Grégoire), Irstea Rennes (A.-M Pourcher), l'université Bordeaux EPOC-LPTC (H. Budzinski, K. Le Menach, S. Augagneur, J. Pedelucq, P. Pardon, P. Labadie, M.H. Devier) et LBM-LEB (J.J. Bessoule, M. Le Guédard) et Bordeaux métropole (M. Bouyer, M. Ayherre).

- Auteurs

Sandrine PAPIAS, UR REVERSAAL, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Clément CRETOLLIER, UR REVERSAAL, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Maud GREGSON, UR RiverLy, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Nicolas FORQUET, UR REVERSAAL, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Rémi CLEMENT, UR REVERSAAL, Irstea de Lyon-Villeurbanne
Lysiane DHERRET, UR RiverLy, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Marina Le GUEDARD, LEB-ADERA-LBM
Anne-Marie POURCHER, UR UPAALE, Irstea de Rennes
Hélène BUDZINSKI, EPOC-LPTC, université de Bordeaux
Julie PEDELUCQ, EPOC-LPTC, université de Bordeaux
Karyn Le MENACH, EPOC-LPTC, université de Bordeaux
Sylvie AUGAGNEUR, EPOC-LPTC, université de Bordeaux
J-Jacques BESSOULE, LBM-UMR5200, université de Bordeaux
Matthieu MASSON, UR RiverLy, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Mathieu AHYERRE, Bordeaux Métropole
Maxime BOUYER, Bordeaux Métropole
Catherine BOUTIN, UR REVERSAAL, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Cécile MIEGE, UR RiverLy, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Marina COQUERY, UR RiverLy, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne
Jean-Marc CHOUBERT, UR REVERSAAL, Irstea centre de Lyon-Villeurbanne

- Correspondants

Esterelle VILLEMAGNE, Chargée de mission innovation (AFB)
Jean-Marc CHOUBERT, UR REVERSAAL, Irstea Lyon-Villeurbanne

Droits d'usage : accès libre ; **Niveau géographique** : national ; **Couverture géographique** : France ; **Niveau de lecture** : experts ; **Nature source** : version finale

- Résumé

Les Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) sont des aménagements placés entre la station de traitement des eaux usées et le milieu récepteur. Les besoins en règles de conception et d'exploitation sont à l'origine du projet BIOTRYTIS mené par Irstea et financé par l'AFB, l'Agence de l'eau Adour-Garonne et Bordeaux Métropole. Le site expérimental a été construit dans le cadre de ce projet à Bègles et comprend 6 ZRV de taille semi-industrielle de 3 types différents (« prairie », « fossé » et « autres ») alimentées par deux types d'eaux usées, et équipées spécifiquement pour réaliser des prélèvements d'eau et de solides (dépôts, sols, végétaux). Il a été étudié finement pendant 27 mois, entre fin septembre 2015 et jusqu'à la fin 2017, en vue de déterminer l'efficacité des différents types de ZRV et l'influence du type d'eau appliquée, et aboutir aux performances d'élimination des compartiments eau, sol et plantes. Le site expérimental unique en France a fait l'objet d'expérimentations régulières telles que la caractérisation des débits et écoulements dans le sol, la détermination du devenir des polluants (paramètres majeurs, micropolluants, bactériologie) dans l'eau de surface et dans le sol, et l'étude d'un indicateur lipidique pour évaluer le stress des végétaux à la pollution. Ce rapport fait suite au rapport de description détaillée du site expérimental publié en 2015 et aux différents rapports d'avancement internes au projet.

Lorsque le temps de séjour est faible (moins d'une journée), les concentrations des paramètres physico-chimiques majeurs (DCO, MES, COT, ammonium, nitrates, phosphates, phosphore total), d'*Escherichia coli* et de la plupart des métaux et micropolluants organiques varient peu au passage de l'eau en surface des ZRV alimentées par l'eau nitrifiée. Seules les concentrations en aluminium et de quelques substances organiques (gemfibrozil, ritonavir, aténolol, diclofénac, gabapentine, nonylphénol) diminuent parfois de 50%. On note une augmentation des concentrations pour quelques pharmaceutiques et pour des molécules connues pour être des produits de dégradation (ex. estrone, NP1EC, PFOS). L'efficacité est plus marquée pour les ZRV alimentées par l'eau non-nitrifiée (eau plus concentrée en MES, DCO, nitrites, micropolluants biotransformables), toutefois l'eau sortant de ces ZRV reste de moins bonne qualité que l'eau ayant subi une étape de nitrification. Le rôle des ZRV étudié à principalement consisté en la réduction des flux polluants par l'infiltration dans le sol.

Contenant une fraction argileuse, le sol étudié a retenu 70 % des phosphates, 50 % de l'ammonium, le lithium et le rubidium, certains micropolluants organiques (hormones, alkylphénols et pharmaceutiques, certains pesticides). Les concentrations de plusieurs métaux dissous (manganèse, uranium, vanadium, cadmium) ont augmenté lors du passage de l'eau dans le sol ou proche de certaines zones plus contaminées (relargage par le sol). Le suivi expérimental a déterminé des infiltrations moyennes inférieures à une dizaine de mm/h, différenciées selon les endroits dans le sol, et maintenues au cours des trois ans de fonctionnement, ce qui s'explique par un développement racinaire en profondeur. Dans le cas d'arrivées accidentelles de matières en suspension dans les mois ayant suivi la plantation des végétaux, nous avons constaté un faible développement racinaire dans le sol, et donc à une moindre infiltration. Il est recommandé de suivre la composition de l'eau du sol de façon à déterminer le moment où les sites d'adsorption du sol sont saturés. La durée de l'étude ne permettait pas de se concentrer sur ce point.

Concernant les ZRV « autres » étanchées et remplies de matériaux réactifs (adsorbants), le charbon actif en grain a confirmé les très bonnes performances pour les orthophosphates, l'ammonium, le COT, plusieurs métaux (Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Pb, Se, U et V) et de nombreux micropolluants organiques (hormones, alkylphénols, pesticides, pharmaceutiques, perfluorés). Les ZRV garnies de zéolite et d'argile expansée ont montré des performances intéressantes bien qu'inférieures à celles du charbon actif. La zéolite a peu d'effet sur les orthophosphates et l'ammonium, et présente même des relargages après 18 mois de fonctionnement. L'argile expansée a retenu 40 % de phosphates et 20% de l'ammonium. Ces matériaux ont adsorbé certains métaux (zéolite : Ba, Sr et U ; argile expansée : Cu, Fe, et Zn). L'argile expansée a retenu partiellement plusieurs micropolluants organiques (hormones, pharmaceutiques, pesticides). Il est vivement recommandé de suivre régulièrement les performances de ces procédés, notamment pour déterminer lorsqu'il est nécessaire de renouveler les matériaux réactifs.

- Mots clés

Zones de rejet végétalisées, remblai, matériaux rapportés adsorbants, instrumentation dans le sol, matériel d'échantillonnage.

Au 1^{er} janvier 2020, Irstea et l'INRA ont fusionné pour créer [INRAE](#).

Référence du document : Papias S., Crétollier C., Gregson M., Forquet N., Clément R., Dherret L., Le Guédard M., Pourcher A.-M., Budzinski H., Pedelucq J., Le Ménach K., Augagneur S., Bessoule J.J., Masson M., Ahyerre M., Bouyer M., Boutin C., Coquery M., Choubert J.-M. (2020). Analyse détaillée de 27 mois de fonctionnement de 6 ZRVs de taille semi-industrielle : Projet BIOTRYTIS. Rapport final. Irstea-AFB, 233 p. doi : 10.15454/4az8-kv64



- Sommaire

I.	Introduction	8
II.	Rappel sur la composition du site expérimental	8
III.	Actions réalisées sur le site depuis son démarrage.....	12
III.1	Fonctionnement des ZRV	12
III.1.1	Opérations / interventions sur les pilotes de ZRV	12
III.1.2	Plateforme de présentation des données enregistrées	14
III.2	Campagnes d'étude et d'échantillonnage	17
III.2.1	Campagnes d'échantillonnage « Eau ».....	18
III.2.2	Campagnes d'échantillonnage « Solides ».....	18
III.2.3	Echantillonnage pour l'Indice-Oméga-3	18
III.2.4	Traçage.....	19
III.2.5	Echantillonnage pour détermination des <i>Escherichia coli</i>	19
III.3	Passages réguliers, suivi en continu et maintenance	19
III.3.1	Passages réguliers	19
III.3.2	Suivi des sondes et maintenance.....	19
III.4	Suivi, communication, conventions	20
III.4.1	Suivi	20
III.4.2	Conventions.....	20
III.4.3	Communication.....	20
IV.	Caractérisation et suivi de l'évolution du terrain	21
IV.1	Caractérisation de l'hétérogénéité du site	21
IV.2	Evolution des propriétés physiques du sol du fossé 1.....	22
IV.2.1	Rappel de la démarche	22
IV.2.2	Résultats des mesures d'infiltration et forme d'infiltration	24
IV.3	Analyse des données de conductivité électrique et de teneur en eau	26
IV.3.1	Rappel de la démarche	26
IV.3.2	Résultats	26
IV.4	Conclusions	29
V.	Etude du fonctionnement hydraulique des pilotes de ZRV.....	30
V.1	Débits Entrée/Sortie et temps de séjour moyen.....	30
V.1.1	Débits entrée/sortie de chaque ZRV	30
V.1.2	Temps de séjour hydraulique moyen (eau de surface).....	31
V.1.3	Vitesses d'écoulement (eau de surface)	32

V.2	Bilans hydrauliques et estimation de l'infiltration	33
V.2.1	Apports moyens par la pluie.....	33
V.2.2	Pertes par évaporation et évapotranspiration	34
V.2.3	Estimation de l'infiltration moyenne	35
VI.	Etude du devenir des paramètres majeurs.....	36
VI.1	Rappel de la démarche	36
VI.1.1	Matériel d'échantillonnage.....	36
VI.1.2	Les campagnes.....	38
VI.1.3	Analyses chimiques	38
VI.2	Résultats des campagnes C1, C2, C3 et C4	39
VI.2.1	Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2).....	42
VI.2.2	Composition des eaux des Prairie 1 et Fossé 1 (P1 et F1)	43
VI.2.3	Composition des eaux des Prairie 2 et Fossé 2 (P2 et F2)	48
VI.2.4	Composition des eaux des ZRV « Autre » FH1 et FH2.....	52
VI.3	Charges appliquées.....	55
VI.3.1	Charges appliquées aux fossés et prairies.....	55
VI.3.2	Charges appliquées aux ZRV « autres » (filtres avec matériaux adsorbants)	57
VII.	Etude du devenir des micropolluants	58
VII.1	Rappel de la démarche	58
VII.1.1	Matériel d'échantillonnage.....	58
VII.1.2	Campagne d'échantillonnage.....	58
VII.1.3	Analyses chimiques	59
VII.2	Concentrations dans les échantillons d'eau de surface et du sol.....	61
VII.2.1	Concentrations en métaux	62
VII.2.2	Concentrations en hormones	78
VII.2.3	Concentrations en alkylphénols (AKP).....	86
VII.2.4	Concentrations en pesticides	97
VII.2.5	Concentrations en pharmaceutiques	108
VII.2.6	Concentrations en perfluorés (PFA)	126
VII.3	Rendements d'élimination calculés	136
VII.3.1	Catégories de rendements et évolution dans le temps	136
VII.3.2	Devenir des micropolluants	140
VIII.	Résultats obtenus sur les solides et interprétations	143
VIII.1	Les dépôts	143
VIII.1.1	Quantité de dépôts	143
VIII.1.2	Composition des dépôts et du sol : paramètres majeurs	146

VIII.1.3	Composition en métaux des dépôts et du sol.....	148
VIII.1.4	Composition des dépôts et du sol en micropolluants organiques	149
VIII.2	Les végétaux.....	150
VIII.2.1	Evaluation de la quantité de végétaux.....	150
VIII.2.2	Evaluation des nutriments dans les végétaux.....	153
VIII.2.3	Evaluation des métaux dans les végétaux	154
VIII.2.4	Evaluation des micropolluants organiques dans les végétaux..	155
VIII.3	Bilans matières.....	156
VIII.3.1	Bilan matière pour le phosphore.....	156
VIII.3.2	Bilans matières pour les métaux.....	158
VIII.3.3	Bilans matières pour les micropolluants organiques.....	160
VIII.3.4	Conclusion tirées des bilans matières.....	163
IX.	Détermination du bioindicateur lipidique « indice-Oméga-3 ».....	164
IX.1	Rappel de la démarche	164
IX.1.1	Echantillonnage	164
IX.1.2	Méthodologie	166
IX.2	Résultats	166
IX.2.1	Analyses in-situ	166
IX.2.2	Analyses ex-situ.....	171
IX.3	Conclusion.....	178
X.	Etude des abattements en bactériologie.....	180
X.1	Rappel de la démarche	180
X.1.1	Echantillonnage	180
X.1.2	Méthodologie	180
X.2	Résultats	180
XI.	Conclusions.....	183
XII.	Références.....	184
XIII.	Liste des figures.....	186
XIV.	Liste des tableaux.....	193
XV.	Liste des annexes.....	194

I. Introduction

Le projet de recherche BIOTRYTIS s'intéresse à trois types de zones de rejet végétalisées (ZRV), les « prairies » et les « fossés » construits sur sol en place (remblais), et les ZRV « autres » (de type filtre horizontal garnis de matériaux adsorbants) construits avec du matériau rapporté. Son objectif général vise à évaluer les performances de traitement vis-à-vis des paramètres majeurs et de micropolluants. Il conduira à identifier les compartiments les plus actifs parmi l'eau, le sol et les végétaux. Il déterminera l'influence du type d'eau appliquée (nitrifiée ou non) sur les performances.

Le projet a donné lieu à la conception et à la réalisation d'un site expérimental instrumenté unique en France, et dont les caractéristiques sont détaillées dans le rapport intitulé « BIOTRYTIS : Description du site expérimental, des équipements et de la métrologie » (Petitjean et al., 2015). Les principales caractéristiques sont reprises dans la partie II.

Le présent document présente d'abord brièvement les principales caractéristiques du site expérimental. Il présente ensuite les actions menées depuis le démarrage du site, et propose une synthèse des résultats acquis sur 27 mois de suivi. Enfin, il présente les conclusions tirées.

II. Rappel sur la composition du site expérimental

Le site expérimental a été construit à Bègles (33) entre mars et juillet 2015. Il occupe l'espace disponible proche de la station d'épuration de Clos-de-Hilde d'environ 6 000 m², et est construit sur un remblai. Les caractéristiques techniques du site (conception et métrologie) sont détaillées dans le rapport intitulé « BIOTRYTIS : Description du site expérimental, des équipements et de la métrologie » publié par Petitjean et al. (2015). En bref, le site expérimental est constitué de 6 pilotes de taille semi-industrielle, instrumentés et automatisés, permettant leurs suivis exhaustifs sur le moyen terme, en surface et dans le sol. Une photo du site est présentée Figure 1. Le schéma de principe est fourni Figure 2.



Figure 1 : Vue d'ensemble du site expérimental du projet BIOTRYTIS à Bègles (33)

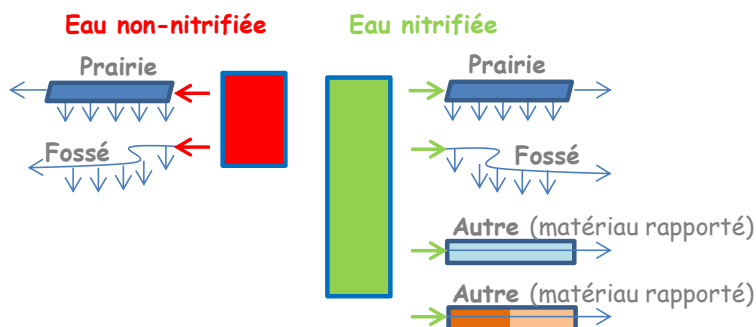


Figure 2 : Schéma de principe du site expérimental du projet BIOTRYTIS à Bègles (33)

Le site comprend deux prairies d'une surface de 150 m² chacune, et 2 fossés d'une longueur de 80 m chacun, chacun construit sur le sol en place (remblai argileux) dans lequel l'eau usée traitée appliquée s'infiltré partiellement. Le site comprend également 2 ZRV de type « autres » comprenant des matériaux rapportés adsorbants, d'une surface de 36 m² chacune. Ces pilotes sont étanchés dans le fond, et leur conception est proche de celle de filtres à écoulement horizontal. Les 6 ZRV sont plantées de roseaux (*Phragmites australis*) pour améliorer les écoulements suite au développement racinaire, pour faciliter la comparaison avec le site de Margeurittes, et pour ne pas induire de différences d'espèces végétales entre les pilotes suite à une implantation naturelle.

L'effluent nitrifié - noté E1 (produit par le filtre planté de roseaux vertical de type 2^e étage de 1800 m²) - est distribué sur 4 ZRV : le fossé 1 (F1), la prairie 1 (P1) et les 2 ZRV de type « autres » (FH1 et FH2). L'effluent non nitrifié - noté E2 (produit par la station de Clos-de-Hilde) - alimente le fossé 2 (F2) et la prairie (P2). La station d'épuration de Clos-de-Hilde est constituée d'une étape de décantation primaire physico-chimique (élimination des matières en suspension, du carbone coagulable et du phosphore) et d'étages de biofiltration (élimination du carbone biodégradable, des matières en suspension avec nitrification partielle possible en été).

Une fois construit, le site a été mis en eau de manière progressive, avec une alimentation du filtre vertical entre fin juillet et début septembre 2015. A partir de mi-septembre 2015, c'est-à-dire lorsque la nitrification était en place sur le filtre vertical, les pilotes de ZRV ont été alimentés. Du 21 au 25 septembre 2015, le site a été équipé par Irstea à l'aide d'un réseau de câbles électriques. Des instruments de mesure et d'enregistrement de données ont également été installés en amont et en aval de chaque pilote de ZRV, de manière à déterminer précisément les volumes écoulés (mesures de débit) et la qualité d'eau (pH, conductivité, oxygène, turbidité, ammonium et nitrates). Dans le sol, les capteurs visent à caractériser les écoulements et à déterminer la zone d'infiltration (température, conductivité électrique, teneur en eau volumique et pression capillaire).

Bordeaux-Métropole a confié la maintenance du site expérimental (relevage, électricité, entretien des abords, faucardage) à la société AGUR pour la période couvrant septembre 2015 à septembre 2018.

La Figure 3 présente des vues des 6 pilotes de ZRV du projet BIOTRYTIS, et indique la position des points de prélèvement et des capteurs en surface (en bleu), ainsi que la position des points de prélèvement et des capteurs dans le sol (en rouge).

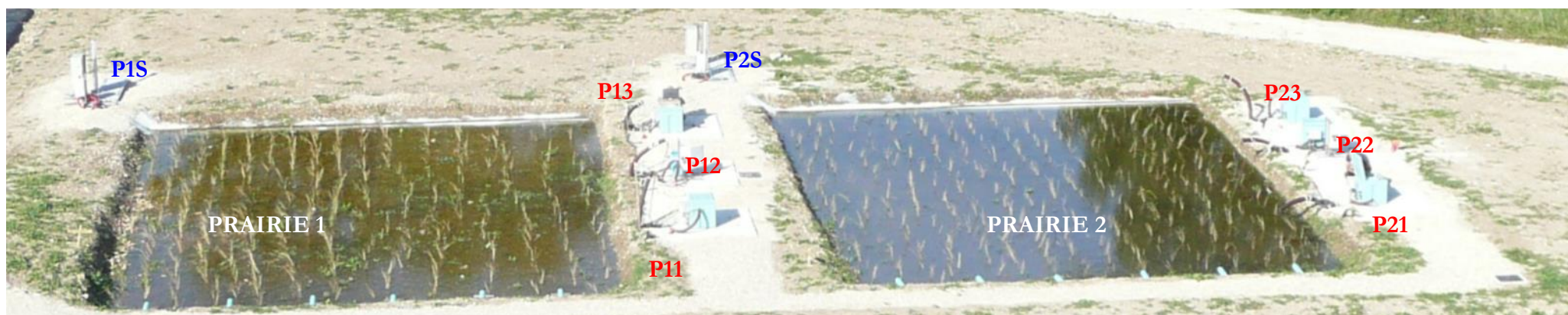
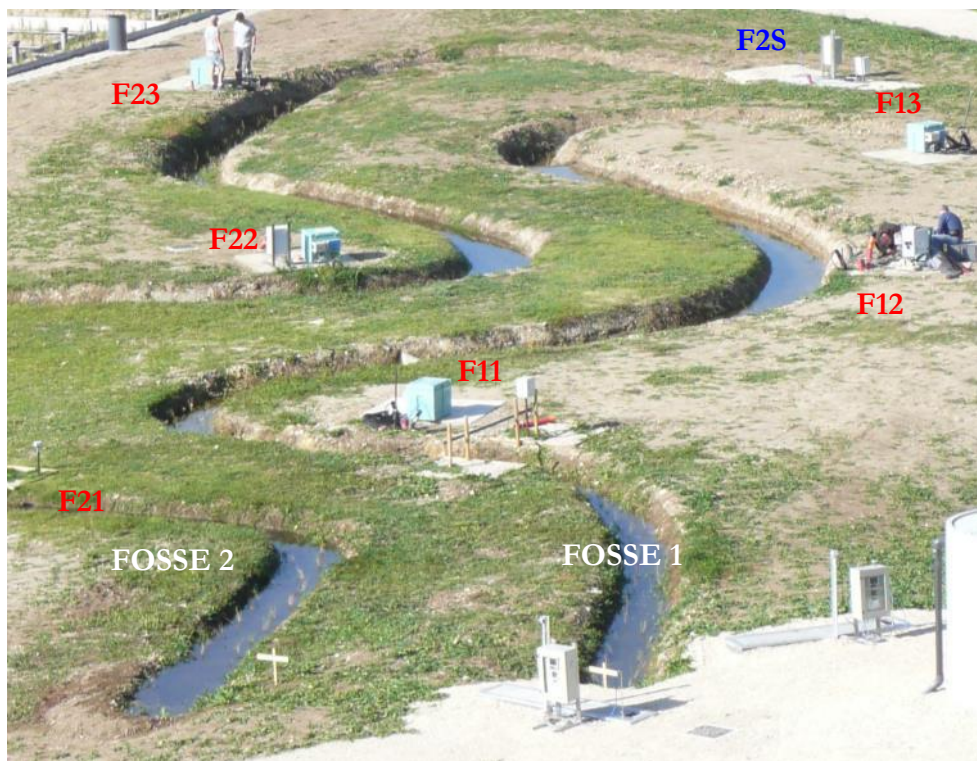


Figure 3 : Vues des 6 pilotes ZRV et position des points de prélèvement, en surface (en bleu) et dans le sol (en rouge, connexion aux bougies poreuses)

III. Actions réalisées sur le site depuis son démarrage

Les parties suivantes présentent les actions réalisées par les partenaires scientifiques, c'est-à-dire les campagnes d'échantillonnage ou de traçage, les actions de maintenance des capteurs, et les actions relatives au projet de recherche (conventions, réunions...).

III.1 **Fonctionnement des ZRV**

III.1.1 Opérations / interventions sur les pilotes de ZRV

- En 2015, au démarrage

Irstea a réalisé une analyse complète du fonctionnement de l'installation du 21 au 25 septembre 2015 (période de montage des capteurs). Il a en particulier vérifié les rythmes d'alimentation des casiers du filtre vertical, ainsi que les rythmes d'alimentation/vidange de tous les postes de relevage. Pour ce faire, tous les automatismes et enchainements d'ordre donnés par l'automate ont été étudiés. Suite à l'installation des débitmètres en septembre, Irstea a également réglé toutes les vannes manuelles permettant de fixer les volumes admis sur les pilotes de ZRV.

Nous avons détecté différents défauts au niveau des postes de relevage PR2 et PR3 (problème de réglage d'ouverture des vérins, défauts sur les poires de niveaux, mauvaise position du point d'alimentation du PR3). Nous avons également détecté des défauts au niveau du filtre vertical (mauvais rythme des bâchées, problème de basculement de plateaux, affouillement). Dans les 2^e tronçons des fossés, un niveau d'eau 10 à 20 cm supérieur au niveau d'eau attendue (~20 cm) a également été mesuré. En parallèle, le maître d'œuvre avait constaté des problèmes d'étanchéité (talus au niveau du fossé 2 et du PR4, bâche au sol), ainsi que des affouillements au niveau des rampes d'alimentation du filtre vertical et au niveau des seuils des fossés. Ainsi, une liste de réserves a été émise mi-octobre 2015. La majorité des défauts ont été corrigés par l'entreprise, et la plantation de nouveaux roseaux a été faite au printemps 2016. Les niveaux d'eau dans les fossés ont été corrigés par Irstea en abaissant les seuils.

Le site expérimental a rencontré 12 jours d'interruption de l'alimentation en eau (du 22 au 29-oct., et du 7 au 9 nov. 2015) du fait de la fermeture de la vanne d'alimentation par l'exploitant de la station d'épuration. En effet, la canalisation qui alimente le site alimente également le sécheur de boue (eau industrielle). Sur cette période, l'eau industrielle n'était plus disponible à un débit suffisant pour refroidir le sécheur. Pour y remédier, l'exploitant a mené une inspection par caméra sur la canalisation, d'abord au niveau de la zone de travaux pour voir si la canalisation n'avait pas été écrasée par les engins. En l'absence d'écrasement de la canalisation, les inspections ont été poursuivies en aval du site expérimental. Deux causes ont finalement été identifiées : une fuite sur la canalisation proche du sécheur ; (ii) de l'air piégé dans la canalisation introduit au moment des travaux de raccordement, induisant des pertes de charges.

- En 2016

Au printemps 2016, nous avons observé que des plantes adventices se développaient, privant de nombreuses pousses de roseaux de lumière dans certaines zones du filtre planté et des ZRV. En avril, puis en mai 2016, les plantes autres que les roseaux ont donc été éliminées sur le filtre planté de roseaux ainsi que sur les 6 pilotes de ZRV.

Nous avons rencontré des problèmes d'alimentation électrique sur le PR1 du 11 au 17 mai 2016, et du 20 juillet au 02 août 2016, empêchant l'alimentation des 4 ZRV F1, P1, FH1 et FH2.

A partir de juin 2016, nous avons rencontré des problèmes de bouchage des vannes de réglage des débits sur les 6 pilotes, en raison d'une accumulation de matières. Nous avons augmenté les ouvertures de vannes, ce qui a eu pour conséquence d'augmenter les débits appliqués et de réduire les temps de séjour hydrauliques en surface.

En août 2016, nous avons constaté des arrivées importantes de boues sur le fossé 2 et la prairie 2. Ces apports sont dus, selon l'exploitant de la station d'épuration, à un réentrainement de dépôts de matières accumulés dans un coude de canalisation lorsque la demande en eau pour le sécheur de boues augmente (le sécheur est à l'arrêt en août). Ces apports de matières s'accumulent dans les premiers mètres de fossés, et mettent en charge le canal Venturi situé en amont, empêchant toute mesure fiable du débit appliqué. Ils provoquent un débordement d'une partie de l'eau appliquée vers la cabane. Il en résulte un niveau d'eau élevé dans le sol dans cette zone, un remplissage du regard contenant le vérin électrique et le boîtier de commande du poste de relevage PR3. Ainsi, le fossé 2 et la prairie 2 ont connu des défauts d'alimentation en eau. Après 3 changements des poires de niveaux, Bordeaux Métropole a sollicité l'intervention du constructeur au titre de la garantie. Les boîtiers électriques ont été déplacés.

En septembre 2016, nous avons également constaté des problèmes d'évacuation du fossé pluvial ceinturant la station. Ce dysfonctionnement empêchait l'évacuation de l'eau du sol du site expérimental, impose un niveau d'eau élevé dans le sol et limite l'infiltration de l'eau dans le sol. Une vidange du débourbeur a été menée par l'exploitant de la station. En octobre, l'évacuation était à nouveau limitée en raison de forts dépôts de vase apportés par une marée à fort coefficient devant le clapet anti-retour du site. Un nettoyage a été entrepris par l'exploitant.

- En 2017

Le 1^{er} faucardage des roseaux (correspondant à la pousse 2016) a été réalisé sur le filtre vertical (fin janvier 2017) et sur les ZRV (les 16 et 17 mars 2017). Le 2^e faucardage a été réalisé les 16 et 17 novembre 2017 sur le filtre vertical et les ZRV.

Le site a fonctionné sans difficulté particulière, à l'exception du fossé 2 dans lequel l'écoulement de l'eau de surface a été très lent. Ceci s'explique par une accumulation de dépôts faisant obstruction à l'écoulement. Ces dépôts ont été curés à la pelle mécanique (sur le premier tronçon) fin novembre 2017. Notons que les mesures de débits en entrée des fossés 1 et 2 n'ont pas été possibles en raison de la mise en charge des canaux venturi, ce qui ne permettra pas de réaliser un bilan hydraulique sur les fossés lors du fonctionnement 2017.

III.1.2 Plateforme de présentation des données enregistrées

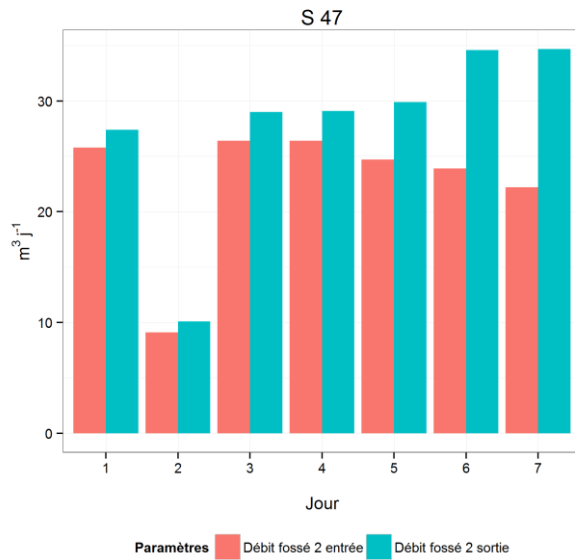
L'enregistrement des données a débuté le 24 septembre 2015. Les données collectées par les différents capteurs sont très nombreuses, ceci compte-tenu du nombre de points de mesure (2 entrées, 6 sorties, 1 station météorologique), du nombre de capteurs par point de mesure (4/point), et du pas de temps d'acquisition (1/5 minutes). L'enregistreur du site expérimental agrège ces données et crée chaque jour un fichier ; ce dernier est téléchargé manuellement depuis Irstea (par connexion 3G), puis enregistré sur un serveur de données d'Irstea. Au total, nous avons téléchargé environ 1050 fichiers de données sur l'enregistreur, ce qui représente un tableau de 120 colonnes et 92 000 lignes de données par an.

Nous avons conçu et réalisé une plateforme de calculs visant à automatiser les opérations de gestion de fichier de données, ainsi qu'à automatiser certains calculs (notamment pour les conditions de fonctionnement de base) et la création de certaines représentations visuelles des résultats. Pour cela, un programme d'environ 2 000 lignes a été créé au sein du logiciel d'analyse statistique R. Le programme fusionne d'abord chaque fichier journalier et constitue un fichier de données unique. A partir des données acquises au pas de temps de 5 minutes, le programme détermine pour chaque pilote-ZRV des descripteurs des conditions de fonctionnement pour des périodes de 24 heures :

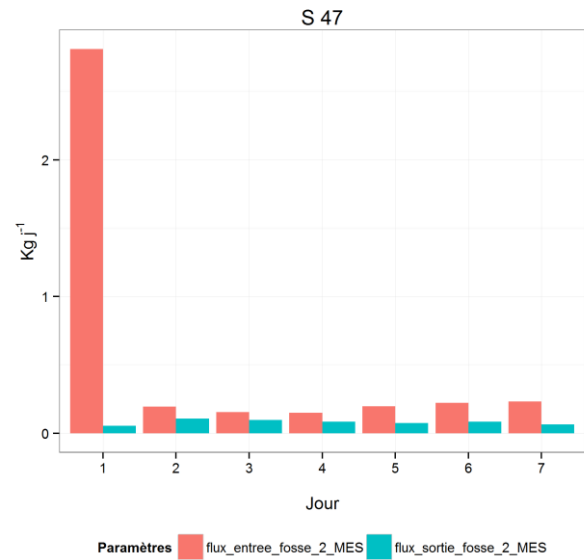
- les quantités d'eau appliquées, rejetées, évaporées et reçues par précipitations (m³/j) ;
- les quantités de polluants (en kg/j) tels que les matières en suspension, l'oxygène, l'azote ammoniacal et les nitrates ;
- l'humidité et la température moyenne, la durée d'ensoleillement (h/j), la pluviométrie et l'évaporation (mm/j).

Le programme crée des représentations graphiques représentant visuellement les valeurs des descripteurs précités pour chaque jour de la semaine. Ceux-ci permettent d'observer l'évolution temporelle des paramètres calculés. Des exemples de graphiques générés par le programme sont présentés Figure 4.

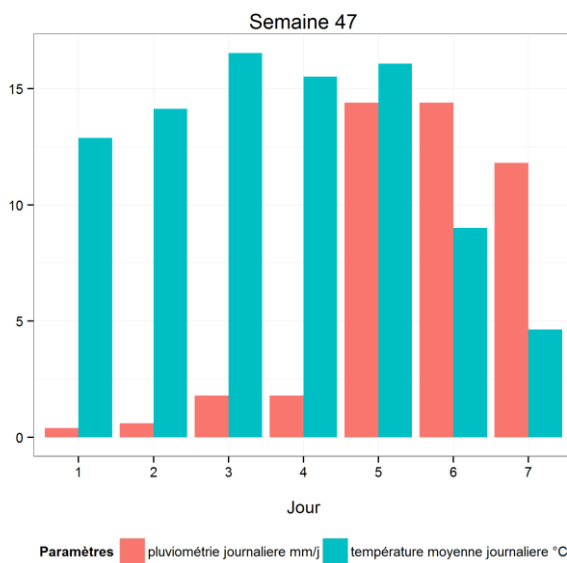
(a)



(b)



(c)



(d)

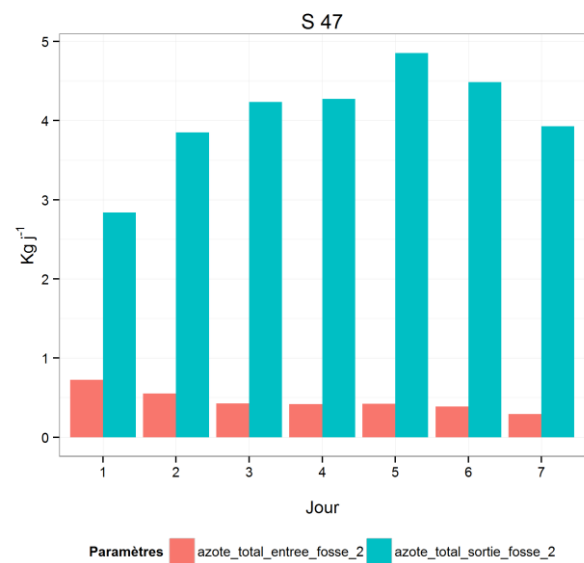


Figure 4 : Exemples de graphiques fournis par la plateforme pour le Fossé 2 sur la période comprise entre le 16 et le 22 novembre 2015 (semaine 47). (a) volume journalier entrée/sortie ; (b) flux en matières en suspension entrée/sortie ; (c) pluviométrie et température ; (d) flux en azote ($\text{NNH}_4 + \text{NNO}_3$) entrée/sortie

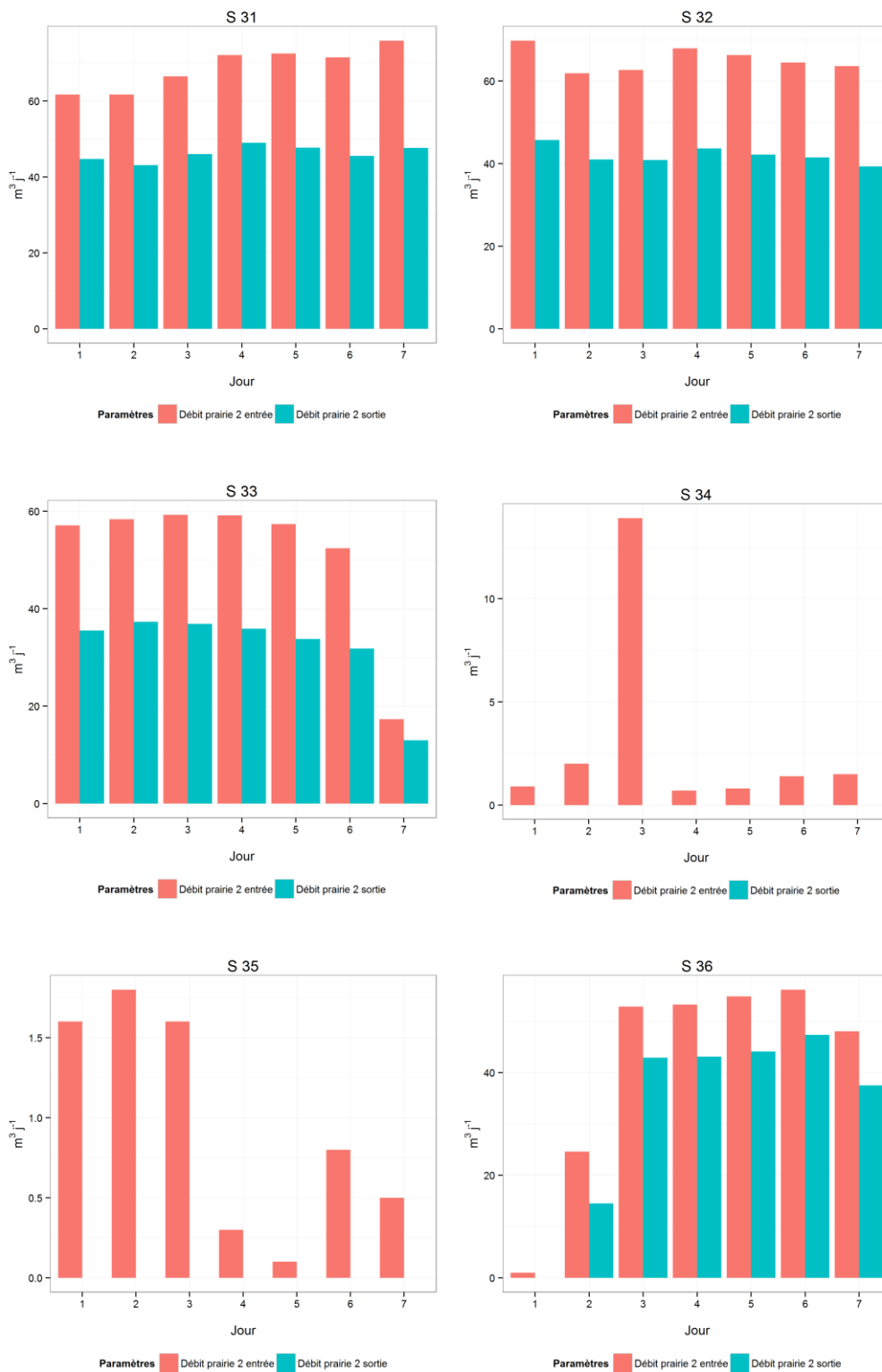


Figure 5 : Exemples de chroniques temporelles sur la période de fin août 2017 pour les volumes journaliers mesurés en entrée et en sortie de la Prairie 2

Ces figures nous renseignent sur le fonctionnement des pilotes. Elles permettent soit une détection précoce et à distance des pannes pouvant provenir d'un encrassement des vannes d'alimentation, et/ou de problèmes de réglages de l'automate ou de fourniture électrique sur le site, et/ou permettent de dater les événements permettant d'évaluer la durée des périodes de dysfonctionnement. On constate par exemple une baisse du débit entrant le dimanche de la semaine 33 et une remise en route le mardi de la semaine 36.

III.2 Campagnes d'étude et d'échantillonnage

Depuis le démarrage du site, une dizaine de campagnes expérimentales consistant à échantillonner ou à tracer les eaux ont été réalisées sur le site du projet BIOTRYTIS. Le Tableau 1 récapitule l'ensemble des campagnes. Le contenu et les objectifs de chacune d'entre elles sont ensuite brièvement précisés. Les détails techniques sont ensuite présentés plus loin dans le rapport, en préambule de la présentation de chacun des résultats.

Tableau 1 : Présentation synthétique des campagnes expérimentales (échantillonnage, traçage) réalisées sur le site BIOTRYTIS

	2015	2016	2017
Echantillonnage des eaux (en surface et dans le sol)	C1 (2-4 nov.-15) (t0+6 semaines)	C2 (9-11 mai-16) (t0+8 mois)	C3 (29– 31 mai) (t0+22 mois) C4 (18 sept.-17) (t0+26 mois)
Echantillonnage des solides	-	C2* (12 mai-16) (t0+8 mois)	C3* (1 juin-17) (t0+8 mois) C4 (19-22 sept. 17) (t0+26 mois)
Echantillonnage indicateur lipidique	T0 (9 juin-15) T1 (5 nov.-15) (t0+6 semaines)	T2 (12 juill.-16) (t0+10 mois)	T3 (6 juill.-17) (t0+23 mois)
Traçage écoulement dans le sol	27 oct.-15 (ERT) (t0+5 semaines)	29 mars.-16 (t0+7 mois) 25 juill.-16 (ERT+EM) (t0+11 mois)	9-17 oct.-17 (ERT) (t0+27 mois)
Echantillonnage mesure pathogènes	-	-	2 mars-17 (t0+19 mois) 12 avr.-17 (t0+20 mois) 5 juill-17 (t0+23 mois) 13 déc.-17 (t0+29 mois)

* : analyse des paramètres majeurs, sur les premiers centimètres de solides uniquement

III.2.1 Campagnes d'échantillonnage « Eau »

4 campagnes d'échantillonnage « Eau » ont été réalisées (C1 à C4). Elles avaient pour objectif de déterminer les performances de traitement de chaque type de ZRV sur les paramètres majeurs (carbone, azote, phosphore, matières en suspension) et sur des micropolluants inorganiques et organiques, en ciblant ceux dont on sait qu'ils sont réfractaires aux traitements secondaires. Cette stratégie est basée sur des prélèvements moyens 24 heures proportionnels au temps pour les **eaux de surface** (débits constants), et en tous les points de surface (2 entrées E1 et E2 ; 6 sorties, et 1 point intermédiaire). Les **eaux du sol** ont également été échantillonnées pour les prairies et fossés. La durée des campagnes était de 48h pour C1 à C3 et de 24h pour C4.

Lors de la campagne C2, des échantillonneurs de type POCIS ont également été appliqués pendant 15 jours, à partir du 9 mai 2016. Les analyses sont en cours au LAMA et au LPTC.

Lors de C3 et C4, nous avons également échantillonné les eaux de 3 piézomètres implantés sur le terrain : le piézomètre n°1 situé proche de la prairie 2 (non-loin du pont permettant l'accès au site), le piézomètre n°2 situé le long du chemin longeant la rocade, et le piézomètre n°3 situé proche de la cabane d'exploitation (proche du point P21).

III.2.2 Campagnes d'échantillonnage « Solides »

Lors des campagnes C2 (Mai-16) et C3 (Mai-17), nous avons prélevé sur chaque tronçon des échantillons de solides représentatifs des premiers centimètres de solides (dépôts pour F2 et P2, ou sol pour F1 et P1), en vue d'y faire analyser les paramètres majeurs.

Lors de la campagne C4 (Sept.-17), nous avons prélevé, des échantillons de solides tels que des roseaux, des dépôts et des sols à l'aide de quadra posés en début et en fin des ZRV prairies et fossés. Nous n'avons pas prélevé de dépôts sur le fossé 1 et la prairie 1 (dépôt très faible). Pour les roseaux, nous avons ensuite séparé les feuilles, les tiges et les racines. Après séchage et broyage, les paramètres majeurs et les micropolluants ont ensuite été analysés. Le protocole détaillé est fourni plus loin dans le document. Cette stratégie expérimentale avait pour objectif de déterminer les masses de polluants présents dans chaque compartiment (eau, plante, sol), et à termes déterminer le devenir des polluants dans chaque compartiment. Des premiers résultats sont présentés dans la partie VIII.3.

III.2.3 Echantillonnage pour l'Indice-Oméga-3

En complément des analyses physico-chimiques ci-dessus, le biomarqueur lipidique ou encore Indice Oméga-3, a été mesuré au laboratoire LEB-ADERA sur les roseaux en place (In-situ), et aussi sur des laitues cultivées au laboratoire sur des échantillons de sol prélevés sur les ZRV (Ex-situ). Les prélèvements de sol et de roseaux ont été réalisés au début et en fin de ZRV, ainsi qu'en différents points intermédiaires, au cours de 3 campagnes (T1 en 2015, T2 en 2016, T3 en 2017). Une campagne préliminaire avait été réalisée avant l'application d'eau usée traitée (T0, 2015).

III.2.4 Traçage

Entre 2015 et 2017, nous avons réalisé 4 suivis temporels sur les fossés et avons évalué la vitesse d'infiltration dans le sol et son évolution à court terme. Le premier suivi (Oct. 2015, durée d'injection 72h) a consisté à tester le protocole et à le perfectionner. Le système d'isolation du tronçon et le système d'injection du traceur n'ont pas parfaitement fonctionné. Les résultats ont été difficilement exploitables, mais ont permis de corriger le protocole et d'observer très peu d'infiltration sur le Fossé 2. Pour cette raison, nous avons ensuite concentré les efforts sur le Fossé 1. Les deux autres traçages ont été réalisés en mars et juillet 2016, et correspondaient à deux fonctionnements différents, l'un hivernal (durée d'injection 72h) et l'autre estival (durée d'injection 144h). Ces deux périodes ont été choisies compte-tenu de l'hydrologie du site telle qu'observée avant la construction : ~ 90 mm/mois d'octobre à mars, avec une accumulation d'eau dans le remblai au-dessus de la couche d'argile (-1 et -2 m), phénomène également observé aux équinoxes où les forts coefficients de marées ne permettent pas l'évacuation des fossés drainants une partie de la journée. Durant l'été, l'eau du remblai est drainée et le remblai s'assèche. En 2017, un traçage a été réalisé en octobre 2017.

III.2.5 Echantillonnage pour détermination des *Escherichia coli*

Au cours de l'année 2017, le suivi des pathogènes (*Escherichia coli*) a été ajouté au projet BIOTRYTIS. Il a été réalisé au cours de 4 campagnes d'échantillonnage, sur la base d'échantillons d'eau de surface prélevés ponctuellement en entrée et sortie des ZRV, en triplicat soit 24 échantillons. L'objectif était de comparer l'impact des différents types de ZRV et d'examiner le lien éventuel avec la saison.

III.3 **Passages réguliers, suivi en continu et maintenance**

III.3.1 Passages réguliers

Irstea a organisé un passage régulier sur le site expérimental, à une fréquence d'environ 1 fois toutes les 3 à 4 semaines (3 passages fin 2015, 17 en 2016, et 12 en 2017, dates détaillées en Annexe 5). Au cours de tous les passages, nous avons échantillonné des eaux de surface, en entrée et en sortie de chaque ZRV, de manière ponctuelle. Une fois sur deux, les eaux du sol ont également été échantillonnées.

Sur ces échantillons, les paramètres suivants sont analysés : ammonium (NH_4^+), nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), phosphates (PO_4^{3-}), Chlorures (Cl^-), potassium (K^+), magnésium (Mg^{2+}), calcium (Ca^{2+}), sodium (Na^+), demande chimique en oxygène (DCO filtrée). Les échantillons de surface ont compris en plus l'analyse des matières en suspension (MES).

III.3.2 Suivi des sondes et maintenance

Le site expérimental est équipé de nombreuses sondes de mesure installées (i.e. turbidité, oxygène dissous, ammonium et nitrates – Cf. Annexe 5), permettant, dans une certaine mesure, de donner une image de l'évolution de certains paramètres physico-chimiques dans le temps. Tout au long du

suivi du site expérimental, Irstea a régulièrement nettoyé et vérifié le bon fonctionnement des sondes. La vérification a consisté à comparer les résultats avec des mesures ponctuelles. Dans le cas des sondes ammonium/nitrates, les sondes étaient également plongées dans une solution d'eau du site de composition connue (toujours la même). Les capteurs ammonium-nitrate ont été mis en route le 21 septembre 2015. Outre la maintenance de base détaillée ci-dessus, ces capteurs ont fait l'objet d'une maintenance approfondie une fois par an réalisée le 9 mai 2016 et le 29 mai 2017. Celle-ci comprenait le changement des capuchons, l'étalonnage et l'ajustement des concentrations sur la matrice réelle.

Un exemple de résultats est présenté en Annexe 5.

III.4 Suivi, communication, conventions

III.4.1 Suivi

Les partenaires scientifiques se sont réunis le 12 février 2015 et le 14 juin 2016 à la station de traitement de Clos-de-Hilde pour visiter le site, lancer le suivi du projet, organiser les interventions sur le site, et débattre autour des premiers résultats. Les résultats du projet ont fait l'objet d'une présentation à la réunion organisée par l'ONEMA le 17 décembre 2015 avec 8 autres équipes de recherche travaillant sur les ZRV en France (publiques, privées, agences de l'eau), ainsi que lors des 2 comités de pilotage de l'action ZRV Irstea-AFB des 10 janvier 2017 et 6 février 2018. La campagne d'échantillonnage sur les solides a fait l'objet d'une réflexion avec les parties impliquées le 27 juin 2017.

III.4.2 Conventions

Les conventions décrivant les interventions du laboratoire de biogénèse membranaire (LEB-Aquitaine Transfert) et du laboratoire de phyto-toxicité et toxicochimie EPOC-LPTC (CDTA) ont été signées fin 2015 entre l'ADERA, l'Université Bordeaux et Irstea. Elles ont été renouvelées en 2016 et 2017 par voie d'avenants. Des copies ont été transmises à l'Afb et à l'agence de l'eau Adour Garonne.

III.4.3 Communication

Le site expérimental a fait l'objet des visites suivantes :

- 25 septembre 2015, visite du personnel de la station de traitement de Clos-de-Hilde.
- 11 avril 2016, inauguration du site en présence d'Alain JUPPE (Maire de Bordeaux et président de Bordeaux Métropole) et Anne-Lise JACQUET (vice-président de Bordeaux Métropole en charge de l'Eau et de l'Assainissement), Nicolas GENDREAU (Directeur de l'Eau de Bordeaux Métropole), 50 personnes. Evènement co-organisé par les cellules communication de Bordeaux-Métropole, d'Irstea et de l'Agence Adour-Garonne.
- 14 juin 2016, visite des partenaires scientifiques, 15 personnes.
- 22 septembre 2016, visite en marge des Journées Techniques EPNAC, 80 personnes.

Ces évènements ont été relayés sur le site internet du programme ZRV : zrv.irstea.fr

IV. Caractérisation et suivi de l'évolution du terrain

Le site expérimental a été construit sur un terrain jouxtant la station d'épuration de Clos-de-Hilde à Bègles. Cette partie s'attache à décrire l'évolution du terrain suite à l'application d'eau usée traitée. Il présente d'abord les résultats de perméabilité du remblai (techno-sol) sur lequel le site expérimental a été construit. Il présente ensuite l'évolution des propriétés d'infiltration sur le fossé 2, au travers de la caractérisation du chemin de l'eau et la forme de l'infiltration dans le sol pour identifier les zones contribuant aux écoulements, voire celles impactées par un colmatage.

IV.1 Caractérisation de l'hétérogénéité du site

Avant la construction du site expérimental en 2014, des mesures de perméabilité hydraulique de type Porchet avaient été réalisées par la société GINGER à une profondeur de 40 cm et selon une répartition régulière avec une densité non négligeable (Cf. Figure 6, milieu). Les résultats présentés Figure 6 montrent une étendue importante, comprise entre 0,1 et 30 mm/h selon les points. En utilisant des outils d'interpolation classiques, nous avons obtenu la représentation spatiale présentée Figure 6 (milieu) pour la perméabilité hydraulique à saturation : 5-10 mm/h au nord-est, 0-5 mm/h au centre et 10-33 mm/h au sud-ouest. En visant une lame d'eau permanente dans les ZRV (infiltration partielle), les dispositifs d'injection d'eau sur le site ont été dimensionnés sur la base d'une perméabilité hydraulique maximale de 30 mm/h.

Des mesures géophysiques (électromagnétique de proche surface) ont également été réalisées pour déterminer la résistivité électrique du premier mètre de sol. La résistivité électrique mesurée est entre autre sensible à la nature du milieu, donc indirectement à la perméabilité hydraulique à saturation. Les résultats présentés Figure 6 (à droite) montrent une cartographie avec une résolution plus fine que celle des essais d'infiltration, et montrent que les surfaces des trois zones présentées ci-dessus (mises en évidence par les essais d'infiltration) ne seraient pas aussi étendues que les surfaces réelles du terrain. La zone 10-30 mm/h serait limitée à une bande étroite ; une valeur maximum de 10 mm/h caractériserait le remblai au voisinage dans les zones où ont été implantés les fossés et les prairies. On visualise également que le sol sous les ZRV ne serait pas identique (carrés orange en haut sur la Figure 6 de droite). Ces observations sont des premières tendances, et nécessiteraient des mesures plus localisées, et des outils d'interprétations géostatistiques

	Profondeur (cm)	Perméabilité (mm/h)
1	40	1,1
2	40	17
3	40	10
4	40	1,3
5	40	1,5
6	40	1,4
7	40	27
8	40	33
9	40	0,1
1	40	0,1
0	40	0,1

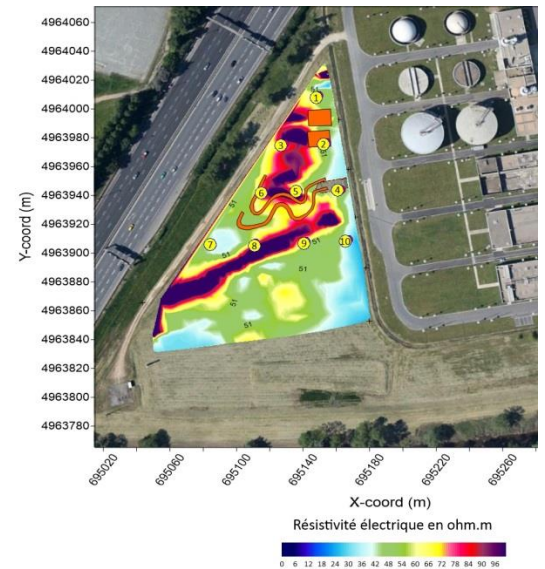
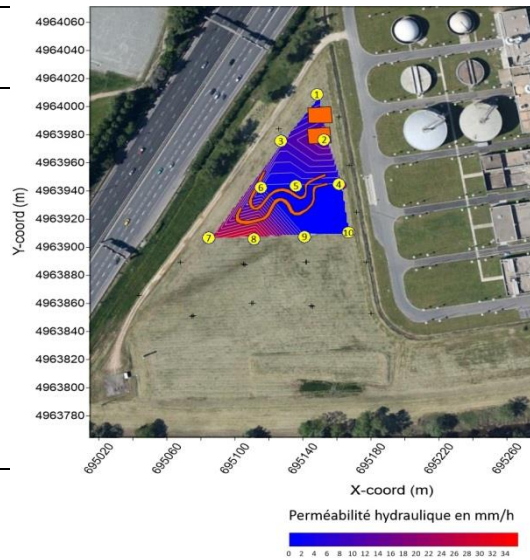


Figure 6 : Résultats et lieux de mesures de perméabilité hydraulique à saturation (points 1 à 10), et cartes des mesures de résistivité électrique électromagnétique.

IV.2 Evolution des propriétés physiques du sol du fossé 1

IV.2.1 Rappel de la démarche

L'influence de l'application d'effluents traités sur le remblai de Bègles est étudiée en croisant des essais d'infiltration et des mesures géophysiques par tomographie de résistivité électrique. Cette approche permet de suivre l'évolution de la capacité de l'infiltration, et de visualiser l'évolution de la forme de l'infiltration de l'eau dans le sol. En parallèle, des capteurs de conductivité de l'eau du sol sont régulièrement suivis aux trois points où sont implantées les bougies poreuses (i.e. sur chaque tronçon de fossé, ou au tiers de chaque prairie). En complément, des bilans hydrauliques utilisant les canaux de comptage, la pluviométrie et l'évaporation permettent d'estimer l'infiltration moyenne de chaque pilote de ZRV.

- Essais d'infiltration

Entre mars 2016 et octobre 2017, trois essais d'infiltration ont été réalisés pour caractériser la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol des fossés (l'alimentation en eau usée traitée du fossé a été coupée). Sur une portion de tronçon du fossé 1 d'environ 6 m, isolée par deux plaques métalliques, une charge hydraulique de 12 à 16 cm a rapidement été appliquée dans le fossé. L'évolution de la décroissance du niveau d'eau dans le fossé a été enregistrée (résultats présentés Figure 7).

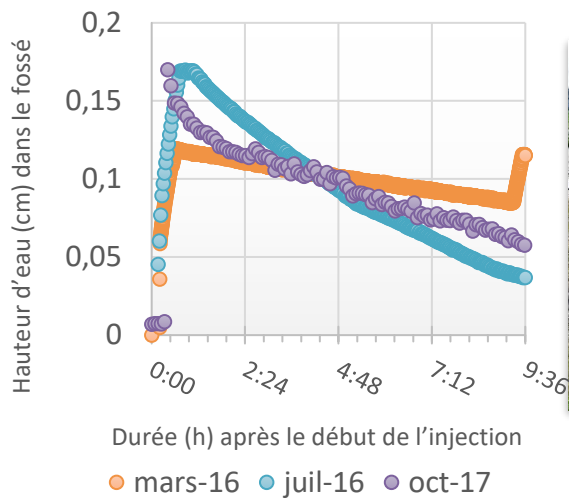


Figure 7 : A gauche résultats des 3 essais d'infiltration sur le fossé 1, à droite photo illustrant la mise en œuvre du système de mesure de l'infiltration.

- Tomographie de résistivité électrique (ERT)

Dans le but de suivre les déplacements d'eau dans le sol, du bromure de sodium (NaBr) a été injecté pour provoquer un **contraste de résistivité électrique**. Au cours de différentes campagnes, ce traceur a été injecté dans une portion de fossé qui avait préalablement été isolée par deux plaques en acier (1500 mm x 500 mm x 4 mm chacune) espacées de 6 m. Celles-ci restent sur le site en permanence et sont obturées uniquement lors des expérimentations pour éviter d'endommager les berges par un maniement trop fréquent de ces plaques. La hauteur d'eau est maintenue à 15 cm +/- 5 mm grâce une électrovanne régulant l'ouverture de la cuve contenant le traceur).

La solution de traçage est préalablement préparée dans une cuve d'1 m³ remplie d'eau potable (conductivité électrique égale à environ 400 µS/cm à 25°C), placée sous agitation. Puis, le bromure de sodium est ajouté dans la cuve jusqu'à atteindre la conductivité souhaitée, soit près de 9 mS/cm. Nous avons vérifié que la concentration de la solution traçante (environ 3g.L⁻¹) n'était pas susceptible de produire des écoulements préférentiels induits par une différence de densité.

La forme du bulbe est étudiée par tomographie de résistivité électrique (ERT), méthode non destructrice qui permet de représenter visuellement la distribution des résistivités électriques de la proche surface du sol. La résistivité électrique représente la capacité du milieu à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la résistance d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1m² de section et est exprimée en ohm.m. La résistivité est déterminée par la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes après injection d'un courant électrique par un autre couple d'électrode (quadripôle). La technique de tomographique consiste à faire varier la position et l'espacement d'un grand nombre de ces quadripôles afin d'obtenir des valeurs de résistivités apparentes distribuées correspondant à différentes positions et profondeurs. Quatre forages comportant chacun douze électrodes de 30 mm de hauteur et 28 mm de diamètre et

espacées de 153 mm (de centre à centre) **constituent le dispositif ERT** installé à demeure sur les fossés.

IV.2.2 Résultats des mesures d'infiltration et forme d'infiltration

D'après les essais d'infiltration sur le tronçon, en mars 2016, la capacité d'infiltration moyenne était de 6,9 mm/h ; en juillet 2016, elle était de 12,8 mm/h, et en octobre 2017, elle était 8,9 mm/h. Ces résultats traduisent que nous avons peu de variation de la capacité d'infiltration au fil du temps dans le fossé n°1.

La Figure 8 présente l'évolution de la forme de l'infiltration sous le fossé 1 au cours du temps, obtenue selon la méthodologie ERT détaillée dans le rapport précédent. Les mesures ont été réalisées aux mêmes dates que les essais d'infiltration.

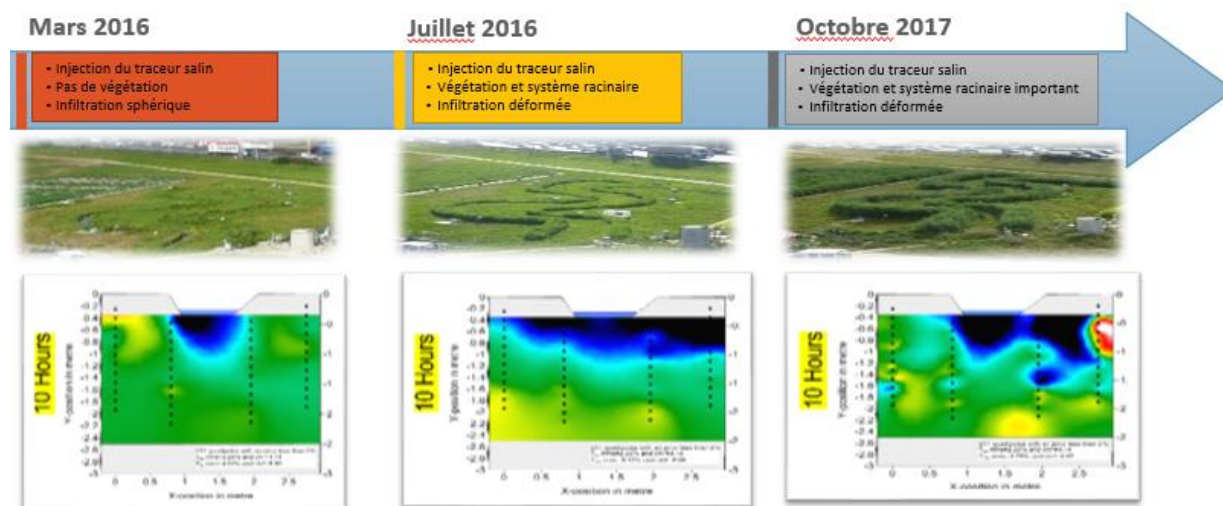


Figure 8 : Résultats du suivi de tomographie de résistivité électrique après 10 h d'infiltration et pour différentes durées après la mise en service du site expérimental.

En mars 2016, on observe une infiltration quasi-sphérique sous le fossé 1, représentation traditionnelle pour des milieux poreux après 12 heures d'infiltration. Pour les autres campagnes, l'infiltration semble avoir beaucoup évolué. Lors de l'essai du mois de juillet 2016, on observe une propagation latérale ; En octobre 2017, on observe une infiltration dissymétrique avec une infiltration sous et à gauche du fossé. Ces résultats montrent que l'on a une évolution de la forme de l'infiltration au cours du temps, pouvant s'expliquer par plusieurs hypothèses : Des positions de nappe et de pluviométrie différentes, un dysfonctionnement des mesures ERT, une vraie modification des propriétés physiques du sol que l'on peut attribuer à deux phénomènes, le colmatage et/ou le développement des racines des roseaux. Etant donné que la hauteur de la nappe et l'historique de précipitation ont été similaires pour les périodes étudiées, et que l'incertitude dans les images ERT est faible, nous pensons donc qu'une modification du sol est la plus plausible. L'hypothèse la plus réaliste est que les modifications sont liées au développement de la végétation

et notamment des racines depuis le démarrage du site, comme en témoigne les photos de la Figure 8).

La répartition du produit de contraste montre des formes d'infiltration qui évoluent dans le temps. L'infiltration de l'eau dans F1 conserve une valeur moyenne à 10 mm/h, cette constance est aussi observée dans le bilan hydrique. Le sol est impacté par l'infiltration d'une eau usée traitée mais, seule la forme des écoulements a changé, car la capacité d'infiltration semble peu affectée après 3 ans de fonctionnement. Sur le fossé F2, l'infiltration du produit de contraste est négligeable (< 0,5 mm/h). Ceci est confirmé par le suivi de l'infiltration du produit contrastant qui se limite à une toute petite zone à gauche de la tranchée d'infiltration en 2016 et 2018 (Figure 9, à gauche).

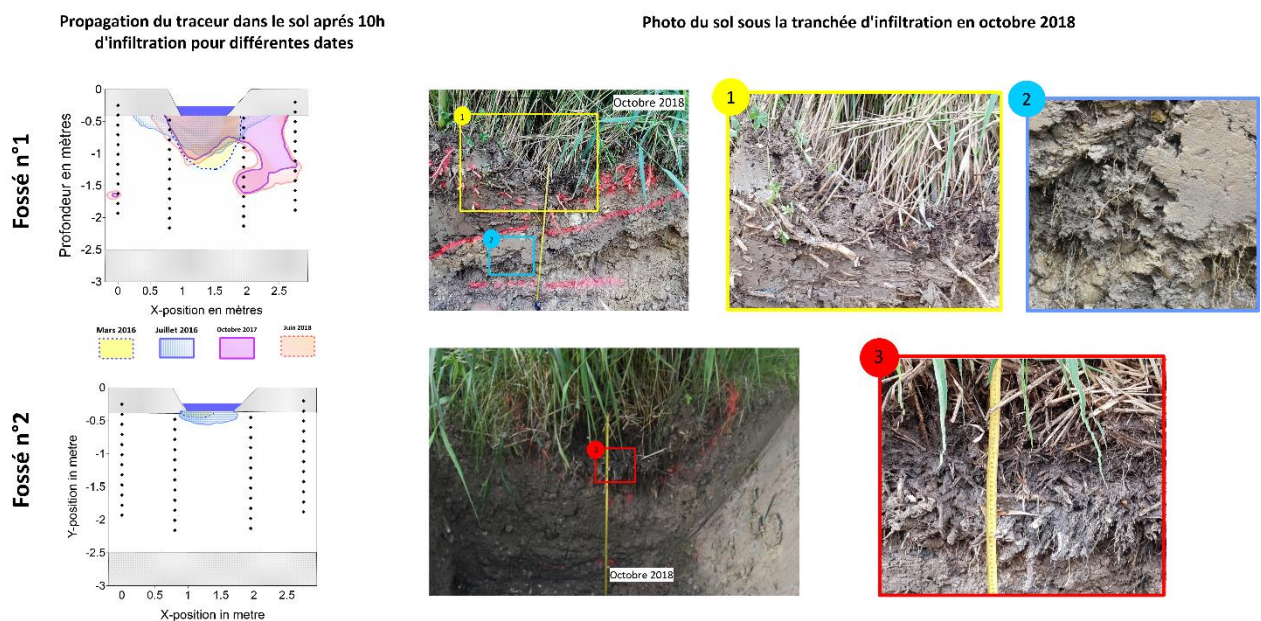


Figure 9 : Evolution de la forme des infiltrations dans F1 et F2 (à gauche), photos du technosol en fosses pédologiques prises en octobre 2018 (à droite)

Plusieurs éléments expliquent les différences entre les deux fossés, en supposant que le sol ne présentait pas d'hétérogénéités majeures (cf. observations dans les fosses pédologiques). F2 a été alimenté par E2 et a reçu davantage de MES que F1, avec des arrivées accidentelles importantes dans les premiers mois de fonctionnement. Ces épisodes ont favorisé le développement des rhizomes dans la couche de dépôt sans pénétrer dans le sol (Figure 9, à droite), ce phénomène est un dysfonctionnement connu des lits de séchage de boue plantés de roseaux (Molle *et al.*, 2013). A contrario, l'épaisseur du dépôt dans F1 ne dépasse pas 5 cm, et donc les rhizomes se sont développés dans le sol, et les radicelles atteignent jusqu'à 1,5 m de profondeur.

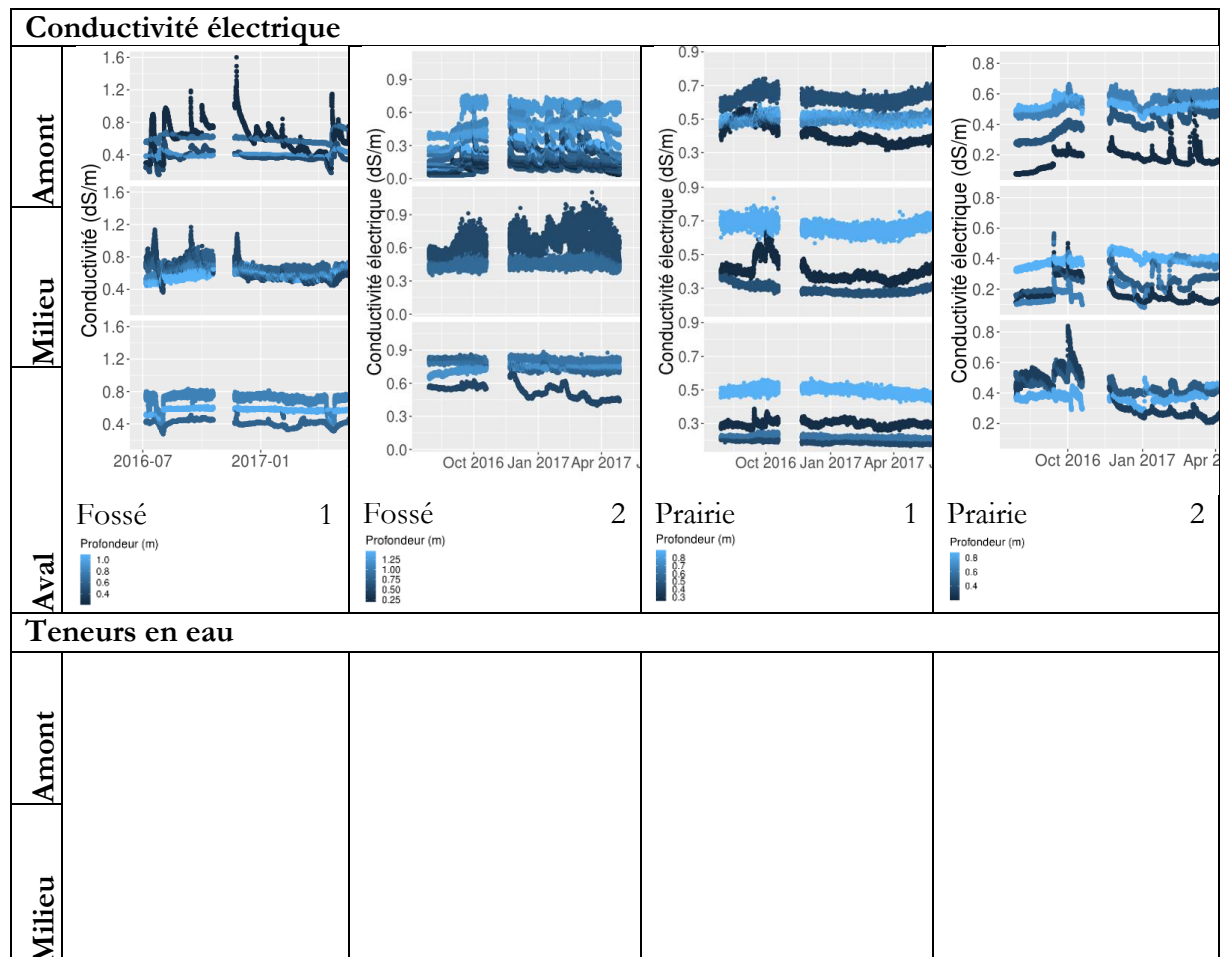
IV.3 Analyse des données de conductivité électrique et de teneur en eau

IV.3.1 Rappel de la démarche

Des capteurs mesurant la conductivité électrique de la solution du sol, la température et la constante diélectrique avaient été placés en trois points des ZRV prairies et fossés : P11, P12 et P13 pour la Prairie 1, etc (Cf. Figure 3 et détails fournis dans Petitjean et *al.*, 2015). Les mesures de la conductivité électrique de la solution du sol ont été enregistrées avec un pas de temps d'une heure, et la valeur a été corrigée en température suivant l'algorithme proposée par Hayley (2007).

IV.3.2 Résultats

La



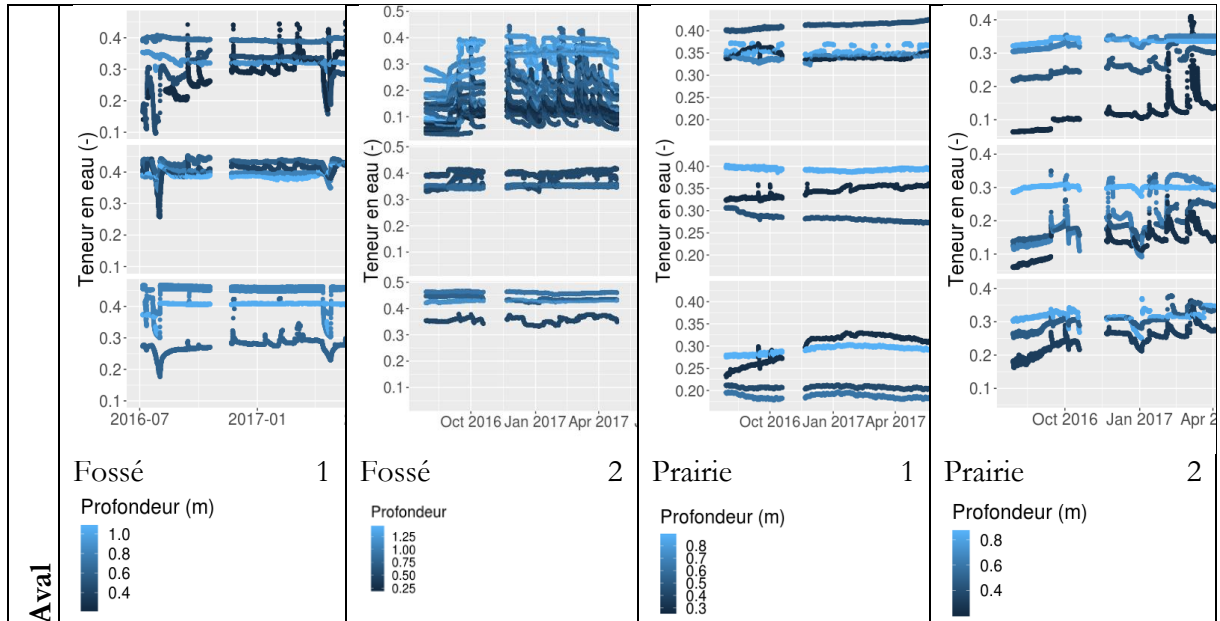


Figure 10 présente l'évolution temporelle aux différents points des ZRV pour la conductivité électrique de la solution du sol et celle de la teneur en eau, pour la période de juillet 2016 à novembre 2017. Les périodes d'interruptions de données correspondent à des défaillances de l'acquisition.

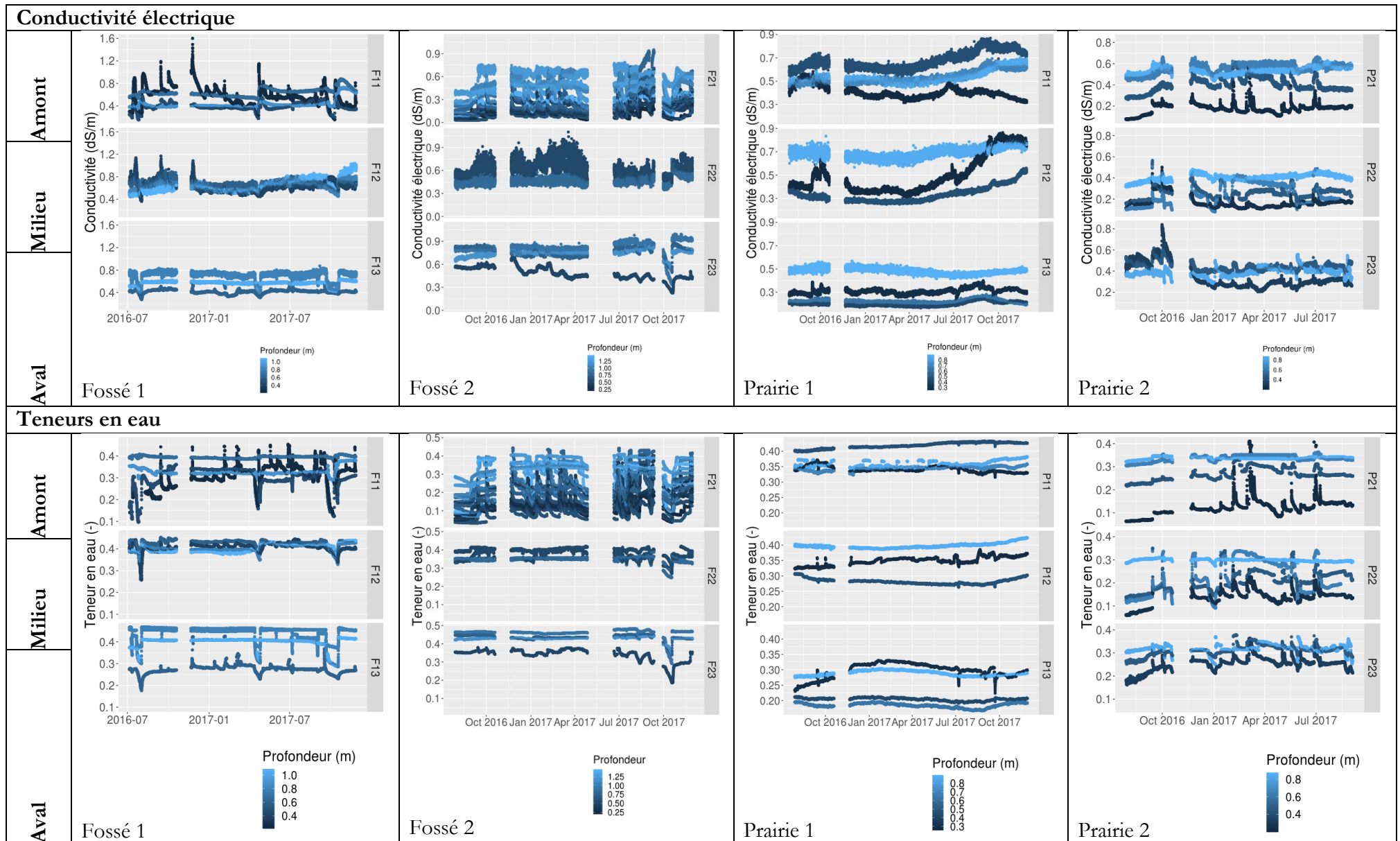


Figure 10 : Conductivité électrique de la solution du sol et teneur en eau le long des 4 pilotes de ZRV

Pour le fossé 1, la conductivité électrique de la solution du sol varie entre 0,2 et 1,6 dS m⁻¹ ce qui correspond à une variation comprise entre 200 et 1600 μm cm⁻¹. La valeur maximale correspond à une période de traçage avec une solution dont la conductivité a été artificiellement augmentée. Ces valeurs sont en moyenne inférieures à celle de la conductivité de l'eau qui s'infiltré (~900 μS cm⁻¹). Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence : (i) la dilution de l'eau s'infiltrant et (ii) l'influence de la matrice argileuse sur la mesure. La variation de la conductivité électrique de la solution ne décroît pas nécessairement en fonction de la profondeur. En F11, tous les capteurs se trouvent sous le fil d'eau du fossé, alors qu'en F13, seul le capteur le plus profond se trouve sous le fil d'eau. Une analyse de l'historique du fonctionnement des fossés et de la pluviométrie permettrait d'expliquer les périodes de chute de la conductivité.

Pour le fossé 2, les tendances sont similaires à celles du fossé 1, à l'exception du point F22 où le signal est particulièrement bruité. L'influence de la couche d'argile est clairement visible avec des périodes de saturation fréquentes notamment sur les capteurs les plus profondément enfouis.

Les profils de conductivité électrique des prairies 1 et 2 sont très dissimilaires à l'instar de leur comportement hydrodynamique général et notamment des profils de teneur en eau. On observe néanmoins que la conductivité électrique de la solution du sol tend à diminuer le long de la prairie et ceci de façon plus marquée proche de la surface.

IV.4 Conclusions

Au vu des résultats sur le point de mesure du fossé 1, la capacité d'infiltration a peu évolué au cours du temps. Cependant, la forme d'infiltration sous le fossé 1 a évolué, montrant des chemins de l'eau dans le sol qui sont différents. Cela prouve que le sol évolue dans le temps, cela montre aussi que l'essai d'infiltration dans ce cas ne traduit pas l'évolution du sol dans le temps, la capacité d'infiltration restant relativement constante. D'autre part, pour un essai d'infiltration dans un fossé comme nous l'avons réalisée, il existe des solutions analytiques pour recalculer la perméabilité hydraulique du sol. Cependant, ces solutions analytiques ont pour hypothèse majeure que le sol est homogène et que les infiltrations sont quasi-sphériques. Nos mesures nous montrent que nous ne pouvons pas utiliser ces solutions au vu des formes obtenues. A partir de ces outils, il est possible de quantifier la capacité d'infiltration du fossé mais pas de suivre l'évolution des propriétés physiques du sol correctement. Afin de consolider ces résultats, nous allons réaliser une dernière campagne de mesure sur le site en juillet 2018, lors de laquelle nous mettrons en œuvre le protocole de mesure et ajouterons un traceur coloré. En fin d'expérience, nous réaliserons une fosse perpendiculairement au fossé pour examiner l'impact racinaire et la propagation du traceur coloré dans le sol.

V. Etude du fonctionnement hydraulique des pilotes de ZRV

V.1 Débits Entrée/Sortie et temps de séjour moyen

V.1.1 Débits entrée/sortie de chaque ZRV

Les principales caractéristiques du fonctionnement hydraulique des pilotes sont présentées dans le Tableau 2 pour quatre périodes : Période 1 d'octobre à décembre 2015, Période 2 d'avril à juin 2016, Période 3 d'avril à juin 2017 et Période 4 de septembre à novembre 2017. Ces 4 périodes de 3 mois ont été choisies car elles encadrent les campagnes d'échantillonnage de novembre 2015, mai 2016, mai 2017 et septembre 2017. A noter qu'il n'y a pas eu d'alimentation du 22 au 29 octobre et du 7 au 9 novembre 2015 pour la période 1 et du 11 au 17 mai pour la période 2. Le fossé 1 n'a pas été alimenté du 13 au 24 avril 2017 sur la période 3 et du 20 septembre au 17 octobre pour la période 4 sur les fossés 1 et 2.

Tableau 2 : Principales caractéristiques du fonctionnement hydraulique des pilotes

	ZRV-FILE 1 Eau nitrifiée					ZRV-FILE 2 Eau non-nitrifiée			Site
	Prairie 1 (150 m ²)	Fossé 1 (80 m)	Autre 1 ZE+EC (36 m ²)	Autre 2 CAG (36 m ²)	Total 1	Prairie 2 (150 m ²)	Fossé 2 (80 m)	Total 2	Total File 1+ File 2
Période 1 : Octobre – Décembre 2015									
Hauteur d'eau (cm)	7±5	15±10	-5	-5	-	8±5	18±15	-	-
Débit entrée ZRV (m ³ /j)	80±15	73 ±24	8±3	10±3	171±45	65±14	106±40	171±54	~340
Débit sortie ZRV (m ³ /j)	17±3	67±23	nd	nd	84±26	43±11	109 ±41	152±55	~240
Période 2 : Avril – Juin 2016									
Hauteur d'eau (cm)	6±1	15±10	-5	-5	-	8±2	14±5	-	-
Débit entrée ZRV (m ³ /j)	56 ±20	52 ±7	7 ±3	6 ±3	121±33	58 ±20	84±60	83±14	~200
Débit sortie ZRV (m ³ /j)	11 ±4	51±7	nd	nd	62±11	38 ±15	88 ±74	60±17	~120
Période 3 : Avril – Juin 2017									
Débit entrée ZRV (m ³ /j)	53±14	38±22	10±4	11±4	112±44	47±18	9*	56±24	~170
Débit sortie ZRV (m ³ /j)	8±3	35±21	n.d	n.d	43±24	36±16	8±6	44±24	~90
Période 4 : Septembre – Novembre 2017									
Débit entrée ZRV (m ³ /j)	42±15	4*	19±6	6±3	71±24	27±13	4*	31±15	~100
Débit sortie ZRV (m ³ /j)	2±1	3±2	n.d	n.d	5±3	19±11	3±2	22±13	~30

■ Prairies

Les prairies ont fonctionné avec une hauteur d'eau de 7-8 cm. Les débits appliqués ont été fixés de façon à ce qu'il y ait toujours de l'eau en sortie. Ainsi, la prairie 1 reçoit environ 80 m³/j en période 1 puis entre 40 et 60 m³/j en période 2, 3 et 4 et la prairie 2 autour de 65 m³/j en période 1 et de 30 à 65 m³/j par la suite; on récupère en sortie de 2 à 20 m³/j pour la prairie 1, et 20 à 50 m³/j pour la prairie 2 en moyenne.

■ Fossés

Les fossés ont fonctionné avec un niveau d'eau relativement élevé au cours du mois d'octobre 2015, avec entre 5 et 25 cm pour le fossé 1 et entre 5 et 40 cm pour le fossé 2. Les hauteurs d'eau les plus élevées ont été mesurées entre le 1^{er} et le 2nd seuil de chaque fossé, alors que les tronçons amont et aval ont fonctionné avec des hauteurs de 5 à 15 cm. Suite à la campagne de novembre 2015, Irstea a découpé les seuils afin de baisser les niveaux d'eau dans chacun des 2nd tronçons. Les niveaux sont désormais compris entre 5 et 20 cm pour le fossé 1, et entre 10 et 20 cm pour le fossé 2. Concernant les débits journaliers, le fossé 1 a reçu autour de 70 m³/j en période 1 puis autour de 40-50 m³/j en période 2 et 3 tandis que le fossé 2 a reçu environ 100 m³/j en période 1 puis 80 m³/j en période 2. La période 4 pour le fossé 1 et les périodes 3 et 4 pour le fossé 2 ont présenté beaucoup de problèmes de mesures du débit en entrée des pilotes. En effet, les canaux Venturi étaient régulièrement noyés ce qui faussait la valeur mesurée. De plus, en raison des boues accumulées au début du fossé 2, celui-ci a parfois débordé et il a donc fallu réduire au minimum l'alimentation. Il y a donc une très grande variabilité dans les mesures de débits sur ces périodes-ci. Ainsi, le débit d'entrée (matérialisé par une astérisque) a été estimé et non mesuré.

■ ZRV de type « Autre » garnis de matériaux adsorbants

Les ZRV de type "autres" ont fonctionné avec un niveau d'eau réglé à -5 cm en dessous de la surface de matériaux. Les débits journaliers appliqués étaient entre 8 et 20 m³/j pour le filtre combinant zéolite et argile expansée, et entre 6 et 10 m³/j pour le filtre à charbon actif.

V.1.2 Temps de séjour hydraulique moyen (eau de surface)

Le Tableau 3 présente les temps de séjour hydrauliques moyens calculés en utilisant le débit d'entrée et le débit de sortie de chaque pilote, ce qui a permis de déterminer un temps de séjour minimum et maximum (Détails fournis en Annexe 1). D'une période à l'autre, il y a une certaine variabilité mais les ordres de grandeur restent très similaires, autour de 3-5 heures pour les fossés 1 et 2 lorsque ceux-ci étaient alimentés dans des conditions propres de fonctionnement, autour de 7-10 heures pour la prairie 1 et autour de 5-9 heures pour la prairie 2. Hormis l'infiltration, l'eau s'écoule dans les fossés forcément en flux piston ce qui explique une plus faible variabilité des temps de séjour. Les prairies posent plus de questions en termes d'écoulements et il y a probablement des écoulements préférentiels qui rendent l'estimation des temps de séjour plus compliquée. Pour P1,

une forte infiltration ajoute un peu plus d'incertitude à cette estimation. Enfin, pour les ZRV de type « autres », en supposant une porosité de 50%, le temps de séjour hydraulique moyen en surface est compris entre 10 et 30h.

Tableau 3 : Temps de séjour hydraulique HRT¹ (h) de l'écoulement de surface de chaque pilote (médiane, minimum et maximum) sur les quatre périodes octobre-décembre 2015, avril-juin 2016, avril-juin 2017 et septembre-novembre 2017

		Fossé 1	Fossé 2	Prairie 1	Prairie 2	Autre 1	Autre 2
Période 1 Oct. – Déc. 2015	Médiane	2,7	1,8	10,1	5,0	24	18
	(min-max)	(1,5 – 6)	(1,4 – 5,5)	(3 – 43)	(3 – 10)	(8 – 42)	(7 – 46)
Période 2 Avr. – Juin 2016	Médiane	3,5	2,7	9,4	5,6	25	31
	(min-max)	(3 – 5)	(0,5 – 5)	(2,5 – 32)	(3 – 19)	(13 – 49)	(11 – 49)
Période 3 Avr. – Juin 2017	Médiane	3,4	13*	7,3	5,9	14	17
	(min-max)	(3 – 5)	-	(3,3 – 40)	(3 – 30)	(7 – 36)	(7 – 46)
Période 4 Sept. – Nov. 2017	Médiane	4,7*	30*	7,2	9,6	9	28
	(min-max)	(3 – 5)	-	(3 – 38)	(5 – 15)	(4 – 30)	(9 – 49)

* HRT estimés avec des mesures de débits de sortie et une infiltration faible à nulle.

Remarque : Le calcul a été réalisé uniquement sur les jours où les pilotes étaient alimentés avec un minimum de 10 m³/j pour les prairies et fossés (mesurés sur le débit de sortie pour les fossés) et 3 m³/j pour les FH. Sur une période de 91 jours, cela représente 70 à 86 jours sur la période 1 pour F1, P1 et P2 mais seulement 34 jours pour le fossé 2. Pour la période 2 de 91 jours également, cela représente 70 et 89 jours pour P2 et P1 respectivement mais seulement 5-6 jours (> 10m³/j) pour F1 et F2 d'où une estimation des temps de séjour. Le débit pour ces deux pilotes s'est plutôt situé en moyenne à 5 m³/j. En effet, les débits ont été parfois fortement diminués pour éviter des débordements en entrée de fossé 2 et/ou essayer d'avoir des mesures de débits propres d'où une augmentation des temps de séjour. Concernant les FH, ils ont été alimentés entre 77 et 91 jours (>3 m³/j) sur les deux périodes.

V.1.3 Vitesses d'écoulement (eau de surface)

Le Tableau 4 présente les vitesses d'écoulement en surface calculées en utilisant le débit d'entrée et de sortie de chaque pilote ramené à la surface verticale mouillée. D'une période à l'autre, les résultats restent très similaires pour les prairies (autour de 1-3 m/h) et pour les ZRV « autres » (autour de 0,5-1 m/h). Le fossé 1 présente une certaine variabilité mais cela reste dans les mêmes ordres de grandeur (23 et 30 m/h). En période 2 pour le fossé 2, la valeur reste assez proche du fossé 1 (32 m/h). En revanche, en période 1, la vitesse est plus que doublée (63 m/h). Cela s'explique par le fait qu'en période 1, le fossé 2 a, soit reçu beaucoup d'eau (environ 100 m³/j), soit trop peu pour être intégré dans les données de calcul (<20 m³/j). Le calcul est donc réalisé sur des valeurs hautes et est seulement représentatif de cette période de fonctionnement. Lors des périodes 3 et 4, on retrouve des valeurs similaires pour les prairies. En revanche, en raison des problèmes

d'alimentation et de mesures de débits des fossés évoqués précédemment, les débits ont été fortement diminués et par conséquent, les vitesses sont bien plus faibles également.

En prenant un fonctionnement plus classique pour les fossés, une vitesse d'écoulement de 30 m/h s'avère forte pour des pilotes de cette taille. Cela doit donc constituer un point de vigilance notamment au niveau d'un possible entrainement et perte de MES.

Tableau 4 : Vitesses d'écoulement en surface (m/h) de chaque pilote (médiane, minimum et maximum sur les quatre périodes octobre-décembre 2015, avril-juin 2016, avril-juin 2017 et septembre-novembre 2017

		Fossé 1	Fossé 2	Prairie 1	Prairie 2	Autre 1	Autre 2
Période 1 Oct. – Déc. 2015	Médiane	29,6	63,1	2,0	2,9	0,5	0,8
	(min-max)	(14 – 54)	(20 – 79)	(0,4 – 7)	(2 – 5)	(0,3 – 1,5)	(0,3 – 1,7)
Période 2 Avr. – Juin 2016	Médiane	23,3	31,9	1,9	2,7	0,6	0,4
	(min-max)	(18 – 31)	(19 – 162)	(0,5 – 6)	(0,8 – 5)	(0,2 – 0,9)	(0,2 – 1,1)
Période 3 Avr. – Juin 2017	Médiane	23,9	10,7	2,5	2,5	0,9	0,9
	(min-max)	(4 – 51)	(1 – 16)	(0,4 – 6)	(0,5 – 5)	(0,3 – 1,8)	(0,3 – 1,6)
Période 4 Sept. – Nov. 2017	Médiane	5,0	8,6	0,9	1,6	1,5	0,5
	(min-max)	(0,5 – 15)	(0,1 – 11)	(0,5 – 5)	(0,3 – 3)	(0,4 – 2,7)	(0,2 – 1,3)

V.2 Bilans hydrauliques et estimation de l'infiltration

V.2.1 Apports moyens par la pluie

Le climat à Bègles étant océanique, certaines périodes peuvent être très humides. Afin de ne considérer que des événements pluvieux significatifs, il a été décidé de ne garder que les apports provoqués par des pluies supérieures à 1 mm journalier. Le Tableau 6 présente les quatre périodes étudiées (de 3 mois chacune) avec le nombre de jours de temps sec et de temps de pluie. Ce dernier a été calculé en utilisant ce seuil de 1 mm. La pluviométrie cumulée sur les 3 mois est donnée à titre indicatif et permet de constater une pluviométrie deux fois plus importante sur la période 2 répartie sur un tiers de la période étudiée. La pluviométrie de la période 3 est identique. Cet élément peut avoir une influence sur le niveau de la nappe et donc sur l'infiltration d'eau dans le sol.

Le Tableau 5 présente le débit supplémentaire qu'apportent 3 types d'événements pluvieux, l'un d'1 mm (limite inférieure choisie), l'autre de 5 mm, et un dernier de 35 mm (maximum journalier observé sur les quatre périodes). Ces valeurs semblent faibles comparées aux débits entrants.

Tableau 5 : Débit induit par différentes pluviométries pour chaque type de pilote

Débit induit par la pluviométrie (m ³)				
		Prairie	Fossé	Autre
Surface (m²)		150	64,8	36
Pluie (mm)	1	0,2	0,1	0,04
	5	0,8	0,3	0,2
	35	5,3	2,3	1,3

V.2.2 Pertes par évaporation et évapotranspiration

- Evaporation

L'évaporation journalière est déterminée grâce à l'évaporomètre installé sur site. Le matériel enregistre à la fois, l'évaporation lorsqu'il y a une diminution de hauteur et la pluviométrie lorsqu'il y a une augmentation de la hauteur. L'évaporation moyenne a été calculée en ne tenant compte que des jours présentant une évaporation stricte, c'est-à-dire des jours où l'évaporomètre présente une diminution de la hauteur d'eau et le pluviomètre n'enregistre pas de pluie. Les jours de pluie, même si l'évaporomètre présentait une diminution de la hauteur d'eau ne sont donc pas inclus dans le calcul. Les autres jours présentent donc soit une évaporation nulle soit de la pluie ou encore un ajout ou enlèvement volontaire d'eau pour le bon fonctionnement de l'évaporomètre. L'évaporation mesurée en moyenne sur chacune des périodes est présentée dans le Tableau 6.

- Evapotranspiration

L'évapotranspiration englobe deux phénomènes simultanés permettant le transfert de l'eau du sol vers l'atmosphère : l'évaporation et la transpiration des végétaux. La transpiration des végétaux s'effectue par les feuilles qui permettent les échanges gazeux avec l'atmosphère. Celle-ci peut être importante selon les conditions dans lesquelles se trouvent les végétaux ainsi que leur stade de développement. De nombreuses formules permettent de calculer l'évapotranspiration mais la méthode FAO 56 est souvent utilisée (Vincent, 2011) : $ET = K_c \times ET_0$

Avec : ET l'évapotranspiration réelle (mm/j), K_c le coefficient cultural propre à une espèce végétale et ET_0 l'évapotranspiration de référence (mm/j).

La FAO a édité un logiciel (ET0 calculator) qui permet de faire cette estimation de l'évapotranspiration de référence à partir des données climatiques dont on dispose (température de l'air, humidité, ensoleillement). Ainsi, l'évapotranspiration moyenne a été calculée pour chaque période et est présentée dans le Tableau 6. Celle-ci présente une valeur plus forte au printemps, les températures et l'ensoleillement étant plus importants. D'autre part, lors de la croissance des végétaux, le coefficient cultural est également plus important. Les valeurs annoncées par la FAO en zones humides naturelles sont de 0,9, 1,2 et 0,7 pour la phase de développement, la phase médiane et la phase de sénescence respectivement.

V.2.3 Estimation de l'infiltration moyenne

La quantité journalière d'eau infiltrée I (en m^3/j) pour chaque pilote est déduite des valeurs de débits entrants et sortants, et des valeurs (appliquées à la surface de chaque pilote) de pluviométrie, d'évaporation et d'évapotranspiration selon l'équation ci-dessous :

$$I = Q_e + P - Q_s - EVPO - ETR - \Delta S$$

Ce bilan journalier a été réalisé sur les deux périodes d'études et il est alors possible de déterminer un volume d'eau infiltré moyen par jour qui peut ensuite être ramené à la surface du pilote afin d'en déduire une infiltration moyenne en mm/h. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau 6. Le calcul a été réalisé pour chaque période globalement mais également en distinguant les jours de temps sec (TS) et de temps de pluie (TP). La variation du stock d'eau en surface (ΔS) est négligeable, malgré un volume d'eau stockée en surface d'environ une dizaine de m^3 (valeur estimée sur la base des dimensions et des hauteurs d'eau de chaque pilote).

Tableau 6 : Nombre de jours d'épisodes pluvieux (TP) et de temps sec (TS), évaporation et évapotranspiration, et estimation de l'infiltration sur chaque pilote pour quatre périodes octobre-décembre 2015, avril-juin 2016, avril-juin 2017 et septembre-novembre 2017

		Durée j	Pluviométrie (cumul) mm	Evaporation (moyenne) mm/j	Evapo- transpiration mm/j	Infiltration moyenne			
						Fossé 1	Fossé 2	Prairie 1	Prairie 2
Période 1 Oct.-Déc. 2015	TS	74	-	1,7	2,3	3,7	-2,2	16,1	6,3
	TP	17	112	-	-	3,3	-3,6	16,3	5,4
	Total	91		-	-	3,4	-2,1	16,5	6,4
Période 2 Avr.-Jui.2016	TS	61	-	4,0	6,5	0,5	-1,9	13,6	5,4
	TP	30	230	-	-	0,1	-4,6	13,2	5,9
	Total	91		-	-	-0,2	-2,1	13,2	5,5
Période 3 Avr.-Jui.2017	TS	61	-	7,0	6,7	nd	nd	12,2	3,3
	TP	25	228,8	-	-	nd	nd	12,9	2,9
	Total	91		-	-	nd	nd	12,9	3,2
Période 4 Sept-nov. 2017	TS	60	-	4,0	2,3	nd	nd	10,3	2,2
	TP	31	152,7	-	-	nd	nd	11,8	2,1
	Total	91		-	-	nd	nd	11,1	2,3
Temps moyen de parcours (h)	30 cm					150	300	23	75
	50 cm					250	500	39	125

Les résultats obtenus montrent une infiltration importante de l'eau dans le sol des prairies pour les quatre périodes, qui est plus forte pour la prairie 1 (11 à 16 mm/h) que pour la prairie 2 (2 à 6 mm/h). Entre la première et la dernière période, les deux prairies présentent une diminution de l'infiltration d'environ 4-5 mm/h. *A contrario*, pour les deux premières périodes, l'infiltration dans

le sol des fossés est plus faible que pour les prairies, avec 0 à 3 mm/h pour le fossé 1 et nulle pour le fossé 2 (les valeurs négatives pourraient laisser penser qu'il y a des résurgences de la nappe mais en tenant compte des incertitudes des débitmètres et du drainage du fossé, il est plus probable que l'infiltration soit simplement nulle). L'hypothèse de dilution sera étudiée dans les parties suivantes. Il est compliqué de calculer une infiltration en périodes 3 et 4 pour les fossés en raison des problèmes de mesures de débit déjà évoqués.

A titre indicatif, il est mentionné pour chaque pilote le temps moyen nécessaire pour que l'eau parcoure 30 et 50 cm (calculé sur la base de l'infiltration moyenne sur les 4 périodes). Pour le fossé 1, nous avons choisi une infiltration moyenne de 1 mm/h. En raison de l'infiltration faible à nulle dans les fossés, les temps obtenus sont très longs (entre 150 et 500 h) tandis que les prairies présentent un temps de parcours plus faible (de 23 à 40 h pour P1 et 75 à 125 h pour P2), l'infiltration étant plus importante. Cependant, la diminution de l'infiltration entre 2015 et 2017 tend à augmenter les temps de parcours pour les prairies. Avec 2 mm/h en période 4 pour la prairie 2, les temps de parcours deviennent similaires à ceux des fossés en périodes 1 et 2. L'échantillonnage d'eau du sol est réalisé avec les bougies se situant à 30 cm sous la surface, il apparaît donc que les bilans 48 h sont plutôt bien adaptés pour les prairies. En revanche, pour les fossés, l'infiltration étant faible, la représentativité de l'échantillon obtenu suppose une stabilité des concentrations en entrée de fossé.

Un traçage de l'eau du sol de P1 au point P12 (milieu du pilote) a été réalisé du 4 au 7 juin 2018. Le temps de séjour n'a pas pu être mesuré, en revanche les premières molécules sont détectées 16 heures après l'envoi de la bâchée traçante (Annexe 8).

VI. Etude du devenir des paramètres majeurs

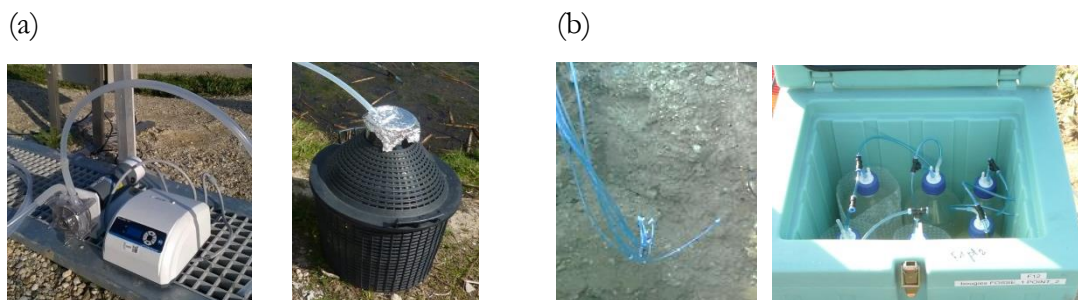
VI.1 Rappel de la démarche

VI.1.1 Matériel d'échantillonnage

La position des points de prélèvement est présentée dans la Figure 3.

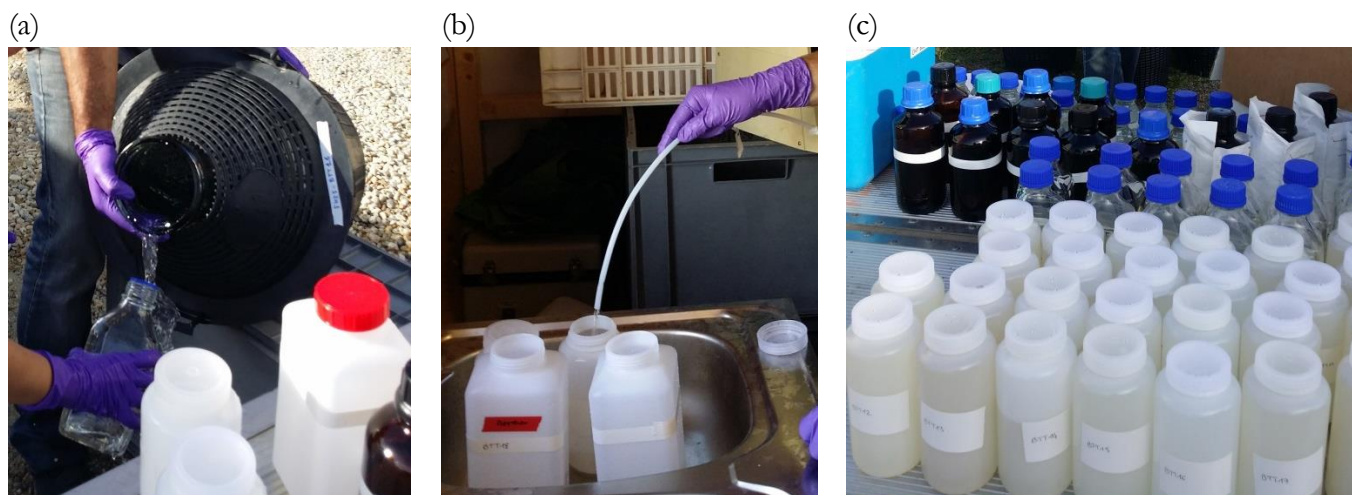
Les **échantillons d'eau de surface** ont été prélevés à l'aide de pompes péristaltiques Masterflex placées en chaque point de surface, et dont le fonctionnement était déclenché toutes les 6 minutes. Chaque pompe était raccordée à un tuyau en Téflon dont l'extrémité était plongée dans l'eau du point de prélèvement (canal venturi, goulot de récupération) et raccordé à une bonbonne en verre de 34 L (Cf. Figure 11.a). Chacun des 8 points de surface a été échantillonné au cours de 2 périodes de 24 heures consécutives. A la fin d'une période de 24 h, le contenu de chaque bonbonne en verre a été homogénéisé, puis réparti dans différents flacons fournis par les laboratoires d'analyses (Cf. Figure 12) : homogénéisation manuelle (Figure 12.a) pour tous les échantillons sauf les entrées E1 et E2 ; homogénéisation mécanique (Figure 12.b) pour les entrées E1 et E2. Une photo des flacons remplis est présentée Figure 12.c.

Les **échantillons d'eau du sol** ont été prélevés à l'aide de pompes à vide placées en chaque point du sol. Chaque pompe était connectée à des flacons de prélèvement de 5L et un tuyau téflon branché à des bougies poreuses implantées dans le sol (Cf. Figure 11.b). Les 12 points d'eau du sol ont été échantillonnés au cours d'une seule période de 48 heures compte tenu des très faibles volumes pompés par les bougies poreuses.



Photographies Irstea et
Bordeaux-Métropole

Figure 11 : Photographies illustrant l'échantillonnage d'eau. Pompe péristaltique et bonbonne en verre pour les eaux de surface (a) ; Pompage par bougies poreuses sous dépression et flacons en verre pour les eaux de sol (b)



Photographies Irstea

Figure 12 : Photographies illustrant le conditionnement (remplissage des flacons destinés aux laboratoires). Homogénéisation manuelle des échantillons sauf les entrées (a) ; Homogénéisation mécanique des entrées de ZRV E1 et E2 (b) ; Vue d'ensemble des flacons remplis (c)

L'échantillonnage ponctuel a également été mené régulièrement sur le site comme le paragraphe III.3.1 l'a précédemment décrit.

VI.1.2 Les campagnes

Quatre campagnes d'échantillonnage « Eau » ont été réalisées : C1 (2-4 nov.-15) après 6 semaines de fonctionnement, C2 (9-11 mai-16) après 8 mois de fonctionnement, C3 (29– 31 mai-17) et C4 (18 sept.-17) après 22 et 26 mois de fonctionnement.

La stratégie d'échantillonnage était basée sur des prélèvements moyens 24 heures proportionnels au temps pour les **eaux de surface** (débits constants), et en tous les points de surface (2 entrées E1 et E2 ; 6 sorties, et 1 point intermédiaire).

Les **eaux du sol** ont également été échantillonnées pour les prairies et fossés. La durée des campagnes était de 48h pour C1 à C3, et de 24h pour C4.

Lors de C3 et C4, nous avons également échantillonné les eaux de 3 piézomètres implantés sur le terrain : le piézomètre n°1 situé proche de la prairie 2 (non-loin du pont permettant l'accès au site), le piézomètre n°2 situé le long du chemin longeant la rocade, et le piézomètre n°3 situé proche de la cabane d'exploitation (proche du point P21).

Au total, chaque campagne Eau a généré 22 à 33 échantillons pour chaque paramètre analysé. Les libellés des échantillons analysés sont présentés en Annexe 4.

VI.1.3 Analyses chimiques

Les paramètres majeurs ont été analysés par le laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon-Villeurbanne à réception des échantillons : MES (matières en suspension), DCO (demande chimique en oxygène), DBO₅ (demande biologique en oxygène), NTK (azote organique), COT (carbone organique total), P_{tot} (phosphore total). Les autres paramètres ont été analysés sur les échantillons filtrés : DCO_f (demande chimique en oxygène), COD (carbone organique dissous), NH₄⁺ (ammonium), NO₃⁻ (nitrates), NO₂⁻ (nitrites) et PO₄³⁻ (orthophosphates), Cl⁻ (chlorures), K⁺ (potassium), Mg²⁺ (magnésium), Ca²⁺ (calcium), Na⁺ (sodium). Les flacons utilisés étaient soit en plastique (2L ou 1L), soit en verre pour COD et COT.

Des méthodes normalisées ont été utilisées pour l'ensemble de ces paramètres. Les méthodes d'analyse et les performances analytiques sont présentées dans le Tableau 7.

Les contrôles qualités mis en place (autocontrôles, analyse de répliqués, participation régulière avec des essais interlaboratoires) ont permis de valider l'ensemble des concentrations des paramètres majeurs mesurés lors de cette étude. Les limites de quantification (LQ) ont été déterminées en suivant la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009).

Tableau 7 : Méthodes d'analyses et performances analytiques (LQ) pour les paramètres majeurs

Abréviation	Méthode	Référence	LQ dissous	LQ particulaire
MES	filtration	NF EN 872	2 mg/L	-
DCO	titrimétrie - indicateur ferroïne	NF T 90-101	20 mg O ₂ /L	-
DBO ₅				-
COT, COD	oxydation thermique		mg C/L	0,23 %
NTK			mg N/L	0,02 %
P _{tot}			mg P/L	0,03 g/kg MS
HCO ₃	titrimétrie	NF EN ISO 9963-1	10 mg/L	-
NH ₄	chromatographie ionique ou entraînement vapeur	NF EN ISO 14911 ou NF T 90-015-1	0,02 mg N/L	-
NO ₃	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	0,45 mg N/L	-
NO ₂	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	0,02 mg N/L	-
PO ₄	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	0,03 mg P/L	-
Cl ⁻	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	1,0 mg/L	-
SO ₄ ²⁻	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	1,0 mg/L	-
Na ⁺	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	1,0 mg/L	0,3 g/kg MS
K ⁺	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	1,0 mg/L	1,5 g/kg MS
Mg ²⁺	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	1,0 mg/L	1,5 g/kg MS
Ca ²⁺	chromatographie ionique	EN ISO 10304-1	4,0 mg/L	1,5 g/kg MS

VI.2 Résultats des campagnes C1, C2, C3 et C4

Le Tableau 8 présente les résultats obtenus lors des campagnes C1, C2, C3 et C4 pour les paramètres majeurs au sein des compartiments d'eau libre et l'eau du sol des 6 ZRV (détails méthodologiques fournies partie IV.1.). En complément, des prélèvements d'échantillons ponctuels ont été réalisés. Les paramètres analysés sont présentés dans la partie III.3.1. L'Annexe 6 présente les résultats obtenus pour tous les autres échantillons prélevés ponctuellement d'octobre 2015 à décembre 2017.

Le code couleur suivant a été choisi pour présenter les données : en bleu sont représentées les entrées de ZRV, tandis que les données en rouge sont les sorties (eau de surface). L'analyse des paramètres majeurs est principalement basée sur l'analyse des échantillons prélevés lors des campagnes de mesures de mai 2016 (notée C2), mai 2017 (notée C3) et septembre 2017 (notée C4). Un résumé de la campagne C1 réalisée en phase de démarrage est également présenté. La moyenne des concentrations des échantillons des jours 1 et 2 est présentée pour chaque campagne. Elles sont encadrées par des barres représentant les concentrations de chacun des jours et permettent ainsi de voir l'éventuelle variation entre les jours 1 et 2. Pour certains paramètres (par exemple Pt), l'analyse n'a pas toujours été faite sur les deux bilans 24 h à chaque campagne. De plus, la campagne C4 n'a fait l'objet que d'un seul bilan 24 h, une seule valeur est donc représentée pour ces cas-ci. Les eaux du sol ont été prélevées lors d'un bilan 48 h, il n'y a donc qu'une seule valeur présentée qui regroupe les jours 1 et 2.

Tableau 8 : Composition en paramètres majeurs lors des campagnes C1, C2, C3 et C4 (échantillons d'eau de surface et du sol des 6 ZRV)

		Campagne C1 novembre 2015 (n=2)					Campagne C2 mai 2016 (n=2)														
ENTREES ZRV		E1 : Eau nitrifiée, FILE 1					E2 : Eau non-nitrifiée, FILE 2					E1 : Eau nitrifiée, FILE 1					E2 : Eau non-nitrifiée, FILE 2				
	pH	7,7					7,8					6,9					8,0				
	Cond. (mS/cm)	1120					1212					895					1038				
	Temp. (°C)	20,0					19,2					21,4					23,2				
	O ₂ diss. (mg/L)	5 à 8					1 à 3					8,5					8,4				
	DCO filtrée (mg/L)	38					61					20					27				
	MES (mg/L)	4,6					9,0					2,1					7,0				
	NH ₄ (mg N/L)	22,3					39,5					1,0					27,7				
	NO ₃ (mg N/L)	20,6					1,13					37,8					3,5				
	NO ₂ (mg N/L)	2,50					1,54					0,64					1,04				
PO ₄ (mg P/L)	0,78					1,2					0,19					0,32					
SORTIES ZRV – Eau Surface		P1S	F1S	FH1i	FH1	FH2	P2S	F2S	P1S	F1S	FH1i	FH1	FH2	P2S	F2S						
	pH	7,7	7,7	7,4	S	S	7,7	7,9	7,2	7,1	6,7	S	S	7,6	7,9						
	Cond. (mS/cm)	1093	1129	1023	7,4	7,8	1156	1231	894	903	901	6,8	6,9	1020	1054						
	Temp. (°C)	19,0	19,7	18,7	1067	1145	19,5	19,9	25,6	23,3	22,7	912	929	26,1	26,1						
	O ₂ diss. (mg/L)	5 - 8	7 - 9	1,5	19,1	19,5	1 - 2	0 - 5	8,6	8,3	7,3	22,0	22,7	7,7	7,7						
	DCO filtrée (mg/L)	40	35	35	1,5	0,5	46	47	24	28	<20	6,6	6,8	32	43						
	MES (mg/L)	5,0	5,6	4,6	31	20	7,0	6,6	3,2	2,3	<2	<20	<20	4,1	3,5						
	NH ₄ (mg N/L)	19,3	21,7	0,41	2,8	2,2	37,5	42,8	0,79	1,13	3,84	<2	<2	27,9	28,4						
	NO ₃ (mg N/L)	23,2	20,6	26,0	0,08	18,7	1,02	1,08	37,3	37,6	38,8	3,47	0,29	1,69	1,98						
	NO ₂ (mg N/L)	2,13	2,41	0,90	22,65	28,6	0,94	0,80	0,72	0,74	0,47	39,0	38,6	0,43	0,51						
PO ₄ (mg P/L)	0,78	0,67	0,61	0,96	0,82	0,95	1,31	0,15	0,18	0,18	0,33	0,04	0,15	0,33							
SORTIES ZRV – Eau du Sol		P11/P12/P13	F11/F12/F13	nd	nd	nd	P21/P22/P23	F21/F22/F23	P11/P12/P13	F11/F12/F13	nd	nd	nd	P21/P22/P23	F21/F22/F23						
	pH	7,84	8,0				7,9	8,1	7,76	7,69				7,56	7,64						
	Cond. (mS/cm)	1206	1195				1477	1262	1186	1177				1307	1171						
	Temp. (°C)	18,1	18,1				18,8	18,3	21,0	22,1				21,6	21,9						
	O ₂ diss. (mg/L)	-	-				-	-	-	-				-	-						
	DCO filtrée (mg/L)	27 /20 /39	44 /37 /42				50 /31 /47	- /44 /27	<20 /<20 /39	44 /37 /42				28 /<20 /32	- /< 20 /23						
	MES (mg/L)	-	-				-	-	-	-				-	-						
	NH ₄ (mg N/L)	4,0/0,54/0,14	4,2 /6,4 /<0,08				<0,08/<0,08 / 25	-/15 /9,4	1,52/0,2/0,03	0,2/1,64/0,27				0,23/0,56/ 18,7	- /17,7 /8,09						
	NO ₃ (mg N/L)	27,6/ 36,5/34	26,1 /26,1 /12,8				8,4 /20,1 /1,1	-/<0,45 / 1,16	14/30,6/5,5	27,5/20/<0,45				<0,45	-						
	NO ₂ (mg N/L)	0,89/0,47/0,3	1,7 / 1,1 / <0,1				<0,1 /0,57 / 0,15	-/ <0,1 /<0,1	<0,02/0,03/<0,0	0,04/<0,02/<0,0				<0,02/<0,02/0,03	/<0,45/<0,45						
PO ₄ (mg P/L)	<0,15	<0,15/0,28/0,15				<0,15/<0,15 /0,27	-/0,29 /< 0,15	2	2				0,12/0,04/0,06	-							
								0,11/0,12/0,07	0,07/0,11/0,15					/<0,02/<0,02							
														- /0,03 /0,22							

		Campagne C3 mai 2017 (n=2)						Campagne C4 septembre 2017 (n=1)							
ENTREES ZRV		E1 : Eau nitrifiée, FILE 1				E2 : Eau non-nitrifiée, FILE 2		E1 : Eau nitrifiée, FILE 1				E2 : Eau non-nitrifiée, FILE 2			
	pH	6,8				7,8		7,3				7,6			
	Cond. (mS/cm)	985				1190		876				1088			
	Temp. (°C)	25,1				24,8		18,9				20,3			
	O ₂ diss. (mg/L)	5 à 7				1 à 4		5 à 7				0 à 1			
	DCO filtrée (mg/L)	22				52		22				40			
	MES (mg/L)	<2				6,5		<2				6,3			
	NH ₄ (mg N/L)	0,46				46,9		1,8				42,9			
	NO ₃ (mg N/L)	47,9				2,2		40,8				1,42			
NO ₂ (mg N/L)	0,08				1,54		0,18				2,41				
PO ₄ (mg P/L)	0,55				0,55		0,50				0,50				
SORTIES ZRV – Eau Surface		P1S	F1S	FH1i	FH1	FH2S	P2S	F2S	P1S	F1S	FH1i	FH1	FH2S	P2S	F2S
	pH	7,0	6,6	6,7	S	6,2	7,5	7,9	-	7,5	6,7	S	6,7	7,7	7,7
	Cond. (mS/cm)	990	1000	1000	6,8	1001	1223	1181	-	747	789	6,9	698	1035	1144
	Temp. (°C)	25,7	25,2	25,0	1004	25,2	24,6	24,6	-	22,3	20,3	810	23,8	21,2	20
	O ₂ diss. (mg/L)	1 - 7	3 - 9	0 - 2	26,3	0 - 2	0 - 2	1 - 4	1 - 5	4 - 5	0,8	19,0	0,4	-	0 - 2
	DCO filtrée (mg/L)	29	22	32	0 - 2	<20	36	33	23	22	25,65	0,8	<20	32	43
	MES (mg/L)	<2	6,5	<2	32	<2	6,5	12*	<2	nd	0,78	23	<2	25*	2,5
	NH ₄ (mg N/L)	0,08	0,14	2,38	<2	<0,02	45,1	38,6	0,42	0,55	36,8	<2	<0,02	37,6	1,6
	NO ₃ (mg N/L)	46,4	48	48,9	1,16	50,6	0,97	3,43	39,7	33,2	0,27	0,39	37,7	1,21	11,7*
	NO ₂ (mg N/L)	0,03	0,02	0,05	48,6	0,02	0,46	0,33	0,13	0,02	0,75	39,5	0,02	0,58	0,08
PO ₄ (mg P/L)	0,50	0,48	0,55	0,03	0,34	0,26	0,35	0,46	0,30		0,03	0,45	0,37	0,12	
SORTIES ZRV – Eau du Sol		P11/P12/P13	F11/F12/F13	nd	nd	nd	P21/P22/P23	F21/F22/F23	P11/P12/P13	F11/F12/F13	nd	nd	nd	P21/P22/P23	F21/F22/F23
	pH	7,43	7,35				7,21	7,27	7,49	7,44				7,42	7,20
	Cond. (mS/cm)	1305	1275				1888	1397	1398	1415				1476	1430
	Temp. (°C)	22,1	22,0				22,0	21,5	20,2	21,2				19,3	21,9
	O ₂ diss. (mg/L)	-	-				-	-	-	-				-	-
	DCO filtrée (mg/L)	<20	- / <20 / 32				- / - / 50	- / 26 / <20	26 / <20 / 20	22 / 21 / 22				21 / - / 29	- / 28 / <20
	MES (mg/L)	-	-				-	-	-	-				-	-
	NH ₄ (mg N/L)	<0,02	<0,02				- / - / 45	- / 28 / 6,7	<0,02 / <0,02 / 0,	<0,02				0,07 / - / 14,8	- / 27,5 / 2,53
	NO ₃ (mg N/L)	27 / 38 / 31	- / 42,3 / 7,5				- / - / 3,8	- / <0,45 / 7,8	4	6,08 / 10,7 / 0,79				1,53 / - / 9,91	- / <0,45 / 0,51
	NO ₂ (mg N/L)	0,1 / 0,06 / 0,1	- / 0,08 / 0,03				- / - / 0,05	- / <0,02 / 0,04	8,7 / 10,6 / 5,73	<0,02				0,02 / - / 0,22	-
PO ₄ (mg P/L)	0,18 / 0,1 / 0,14	- / 0,23 / 0,12				- / - / 0,07	- / 0,18 / < 0,03	0,21 / 0,12 / <0,02	<0,03 / 0,18 / 0,13				0,08 / - / <0,03	<0,02 / <0,02	
								<0,03 / 0,07 / 0,08					- / 0,06 / <0,03		

Les codes en gras renvoient aux appellations des points de prélèvements (Cf. Figure 3 au Chapitre II). Sortie surface : Prairie 1 (P1S), Fossé 1 (F1S), Autre1 (FH1i point intermédiaire après zéolite, et FH1s après zéolite+argile), Autre 2 (FH2S), Prairie 2 (P2S), Fossé 2 (F2S) ; Eau du sol : Prairie 1 (P11, P12, P13), Fossé 1 (F11, F12, F13), Prairie 2 (P21, P22, P23), Fossé 2 (F21, F22, F23).

ZE : zéolite ; EC : argile expansée ; CAG : charbon actif en grain ; - : non-analysé

VI.2.1 Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2)

La composition des échantillons d'eau d'entrée E1 (nitrifiée par le FPRv) a été différente entre la première campagne C1 et les trois suivantes C2, C3 et C4 en raison de la mise en place progressive de la nitrification sur le FPRv, avec une nitrification complète dans le FPRv à partir de fin décembre 2015 – début janvier 2016 (Cf. V.1.1., et Annexe 6). Nous observons donc deux fonctionnements différents : pour la première campagne en E1, le NTK brut était de 25 mgN/L tandis que pour les 3 campagnes suivantes, il était inférieur à 2 mgN/L. Il en est logiquement de même pour l'azote ammoniacal qui était initialement de 22,4 mgN/L puis autour de 1 mgN/L lors des campagnes suivantes. La nitrification étant plus poussée, les nitrates ont augmenté de 20 mgN/L en C1 pour être compris entre 40 et 50 mgN/L lors de C2, C3 et C4. Les nitrites ont également diminué de 2,5 à 0,3 mgN/L en moyenne. Les paramètres phosphorés ont été fluctuants au cours des 4 campagnes. Les concentrations en Pt et PO_4^{3-} ont par exemple présenté un minimum lors de C2 et des maximums en C1 et C3. Concernant les paramètres carbonés, la distinction est à nouveau marquée entre la première campagne et les suivantes. Les MES ont diminué de 5 mg/L à 2 mg/L (voire inférieur à 2 pour C3 et C4) et la DCO filtrée qui était d'environ 40 mg/L en C1 est descendue à environ 20 mg/L pour les 3 campagnes suivantes.

Concernant E2 (sortie clos-de-hilde), les concentrations dépendent de la variabilité de la sortie de station d'épuration. Les concentrations d'entrée minimum et maximum pour le NH_4 ont été respectivement de 27 mgN/L en C2 à 55 mgN/L en C3. Les nitrates ont varié de 1 mgN/L en C1 à 3,5 mgN/L en C2 et les nitrites de 1 à 2,4 mgN/L respectivement en C2 et C4. Les concentrations en Pt ont été comprises entre 0,65 mgP/L en C2 et 1,35 mgP/L en C1, celles de MES entre 6 et 9 mg/L et celles de DCO filtrée entre 26 et 60 mg/L. Sur ces derniers paramètres carbonés, les concentrations moyennes d'E2 sont plus hautes que celles d'E1. Cette tendance est logique, l'eau de la file 1 passant par le FPRv avant d'être envoyée dans les pilotes.

En raison de la différence marquée entre la première campagne de mesure et les suivantes pour la file 1, l'analyse de la composition des eaux sera focalisée sur les campagnes C2, C3 et C4 qui représentent un régime de fonctionnement stabilisé. La campagne C1 fait l'objet d'un paragraphe séparé. Bien que l'entrée E2 dépende uniquement de la sortie de la station, le même découpage a été réalisé pour la file 2 afin d'être dans des conditions de fonctionnement stabilisés au niveau des pilotes.

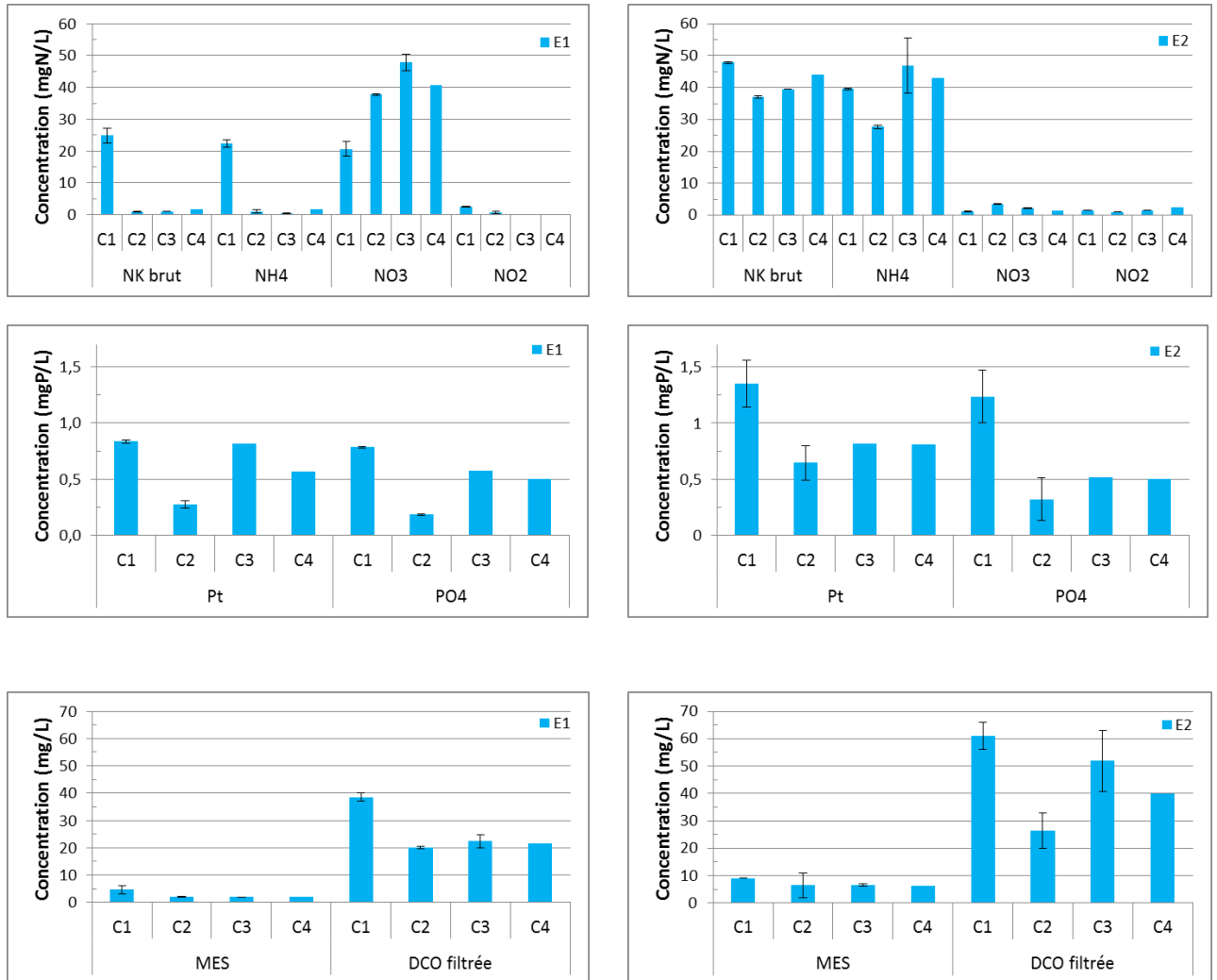


Figure 13 : Composition en azote, phosphore et carbone dans les échantillons d'eau d'entrée de ZRV lors des campagnes C1 et C2 (E1 eau nitrifiée et E2 eau non-nitrifiée)

VI.2.2 Composition des eaux des Prairie 1 et Fossé 1 (P1 et F1)

L'évolution de la composition physico-chimique au sein de chaque pilote de ZRV peut s'expliquer par différents mécanismes : dégradation, sorption, photodégradation, voire relargage. Compte-tenu de la pente des fossés, la résurgence d'eau de nappe (exfiltration) vers l'eau de surface des pilotes est possible, créant une dilution éventuelle. Ce point est étudié plus loin. Pour l'eau du sol, les mécanismes de dégradation ou de sorption prédominent, avec des conditions d'anoxie en raison du mode d'alimentation. Il ne faut pas négliger la dilution possible par l'eau contenue dans le terrain.

- Eaux de surface de P1 et F1

Les résultats des mesures de pH et conductivité des échantillons d'eau de surface de P1 et F1 sont présentés dans le Tableau 8. Lors des campagnes, le pH mesuré en E1 et en sortie des pilotes P1 et F1 a très peu varié (variation de -0,2 à +0,3 unité de pH selon les campagnes). De même la conductivité a très peu évolué, la plus grande variation ayant été observée en C4 avec seulement -18 et -129 mS/cm respectivement en sortie de P1 et F1. Ces mesures montrent qu'il n'y a pas eu d'exfiltration d'eau de la nappe. Cela pourra être confirmé grâce à d'autres mesures telles que le COT et COD.

En phase de démarrage (campagne C1) : les eaux d'entrée lors de C1 sont présentées dans la Figure 13. Les variations observées en surface entre l'entrée et la sortie de F1 sont quasi nulles. La tendance est similaire pour P1 bien qu'une légère diminution de 3,5 mgN/L de NK brut dont 3,1 mgN/L de NH₄ soit observée lors de la première campagne, associée à une augmentation de 2,7 mgN/L de nitrates. Les concentrations en phosphore total et en orthophosphates évoluent très faiblement entre l'entrée et la sortie de P1. Pour F1, les variations sont également faibles (de l'ordre de 0,1 mgP/L). Les paramètres carbonés (DCO, Carbone organique) ne présentent pas ou peu d'évolution entre l'entrée et la sortie des deux pilotes.

En fonctionnement stabilisé (campagnes C2, C3 et C4) : les résultats de concentrations des échantillons d'eau de surface en entrée et en sortie de P1 et F1 lors de C2, C3 et C4 sont présentés sur la Figure 14. A partir de C2, la nitrification du FPR était bien mise en place et les concentrations d'entrée de la file 1 en NTK brut et NH₄ n'ont plus dépassé les 2 mgN/L. Entre l'entrée et la sortie des pilotes, les variations en NH₄ ont toutes été faibles pour P1 et F1. En effet, elles présentent une diminution généralement comprise entre 0,2 et 0,5 mgN/L excepté pour F1S lors de C2 où la concentration est restée identique pour le 1^{er} bilan et a augmenté de 0,2 mgN/L pour le 2^{ème}. Lors de C4, la concentration en NH₄ mesurée était aberrante par rapport à la mesure de NK, celle-ci n'est donc pas prise en compte. Pour les nitrates, les variations sont très faibles également, excepté en C4 sur F1 pour lequel la diminution est de 7,6 mgN/L. Enfin, pour les nitrites, lors de C2, les deux bilans 24h ont présenté des concentrations d'entrée différentes (respectivement 0,98 et 0,29 mgN/L) et des concentrations en sortie équivalentes voire légèrement supérieures. Lors de C3 et C4, les concentrations d'entrée ont été respectivement 0,08 et 0,18 mgN/L. La concentration de sortie en P1 a peu diminué (- 0,05 mgN/L à chaque fois). Pour F1, les concentrations de sortie ont toutes deux été égales à 0,02 mgN/L (soit - 0,06 et - 0,16 mgN/L en C3 et C4).

Les concentrations en phosphore total et en orthophosphates en entrée ont varié lors des trois campagnes mais n'ont jamais dépassé 1 mgP/L. Les concentrations évoluent très faiblement entre l'entrée et la sortie de P1. Pour F1, les variations sont également faibles, le maximum observé étant -0,2 mgP/L lors de C4.

Les paramètres carbonés (DCO, Carbone organique) ne présentent pas ou peu d'évolution entre l'entrée et la sortie des deux pilotes. Cependant, il est intéressant de noter que la constance des paramètres COT et COD conforte une absence de dilution des eaux de surface.

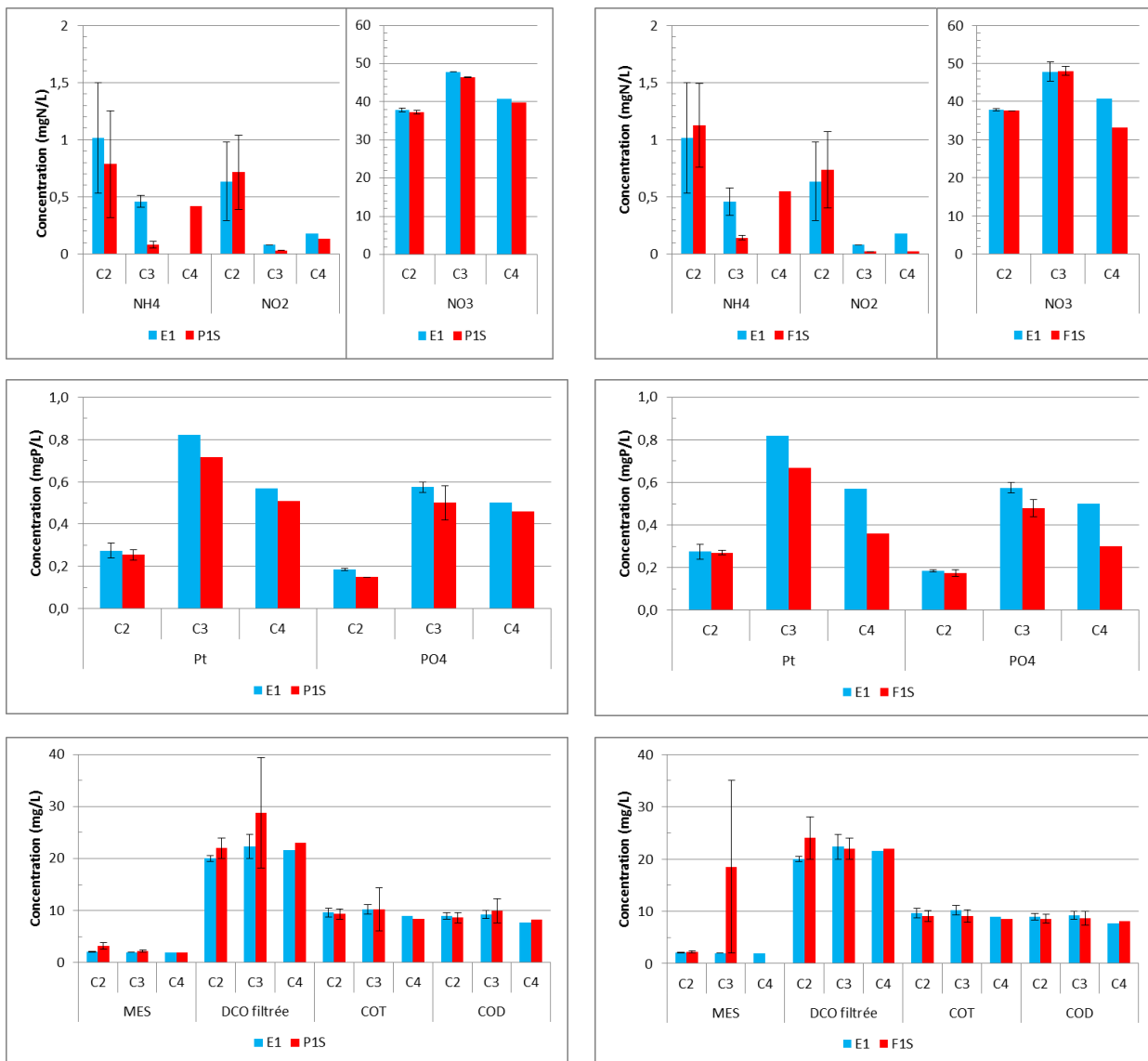


Figure 14 : Composition en azote, phosphore et carbone dans les échantillons d'eau de surface en entrée (E1) et sortie de Prairie 1 (P1S) et Fossé 1 (F1S) lors des campagnes C2, C3 et C4 (P1 et F1)

Les concentrations en MES sont en général équivalentes ou parfois légèrement plus importantes que l'entrée (de + 0,2 à +1,1 mg/L selon les campagnes) excepté en C3 où le deuxième bilan 24 h a présenté une concentration de 35 mg/L. La concentration en MES du premier bilan 24 h de cette campagne était inférieure à la LQ (soit < 2 mg/L), l'hypothèse la plus probable est donc un

problème de prélèvement. Cependant, il ne faut pas négliger le point de vigilance évoqué lors du calcul des vitesses d'écoulement en surface qui s'avèrent plutôt élevées et pourraient entraîner des MES et parfois expliquer des valeurs plus fortes.

- Eaux du sol de P1 et F1

Dans cette partie, on s'intéresse à la composition des eaux du sol de la Prairie 1 (P11, P12, P13) et du Fossé 1 (F11, F12, F13) lors des campagnes C2, C3 et C4. Les détails des implantations sont fournis Figure 3.

Phase de démarrage – Campagne C1

Les eaux d'entrée lors de C1 sont présentées dans la Figure 13. Lors de la première campagne, la concentration en azote ammoniacal a diminué lors du passage dans le sol pour P1 et F1. Pour une concentration en entrée de 21, 1 mgN/L, cette diminution est marquée pour P12, P13 et F13 avec une concentration inférieure à 0,6 mgN/L dans l'eau du sol tandis que P11, F11 et F12 se situent entre 4 et 6 mgN/L. Concernant les nitrates, la tendance est plutôt à l'augmentation dans les eaux du sol, excepté pour F13. Lors de la phase de fonctionnement stabilisé, on observe plutôt la tendance inverse (voir ci-dessous).

Lors de la première campagne, la diminution des orthophosphates est marquée pour les deux pilotes dans les eaux du sol. De plus, lors de la première campagne, la limite de quantification du laboratoire était fixée à 0,15 mgP/L. Cette valeur a été obtenue pour P11, P12, P13, F11 et F13 (seul F12 est plus élevé, ce qui peut confirmer la présence d'un écoulement préférentiel sur ce point de prélèvement). Cela permet d'établir une diminution des orthophosphates d'au moins 0,6 mgP/L pour C1.

Phase de fonctionnement stabilisé – Campagnes C2, C3 et C4

Les résultats de concentrations des échantillons d'eau de surface en entrée (E1) et dans les eaux du sol de P1 (P11, P12, P13) et F1 (F11, F12, F13) sont présentés sur la Figure 15. La concentration de l'eau d'entrée était comprise entre 0,53 mgN/L en C2 jusqu'à 1,80 mgN/L en C4. Exceptés en P11 et F12 lors de C2 (augmentation de +1 mgN/L), on observe une diminution de la concentration en azote ammoniacal lors du passage dans le sol pour tous les autres points avec des concentrations inférieures à la LQ (0,02 mgN/L) sauf pour P13 (0,41 mgN/L). Concernant les nitrates, P11, P12 et P13 présentent des tendances similaires lors des 3 campagnes. Les trois points présentent une diminution de la concentration mais dans des proportions différentes. P11 et P13 présentent une diminution de 25 à 35 mgN/L par rapport à E1 tandis que P12 a systématiquement été plus élevé ne présentant une diminution que de 7 à 13 mgN/L lors de C2 et C3 ce qui pourrait confirmer l'existence de passages préférentiels. En C4, la diminution a été similaire à P11 et P13 avec une différence de 30 mgN/L. Les concentrations en nitrites sont inférieures ou égales à l'entrée selon les campagnes. Pour le fossé, les trois campagnes ne se ressemblent pas. Même si la

tendance est à la baisse lors du passage dans le sol, les concentrations sont très variables. Le point F12 semble présenter une diminution de la concentration très faible en C3 (- 8 mgN/L) tandis qu'elle est plus marquée en C4 (-30 mgN/L). Le point F13 a systématiquement les diminutions de concentrations les plus fortes. Excepté au point F12 en C3 (concentration faible mais égale à l'entrée), les concentrations en nitrates sont toujours inférieures à l'entrée.

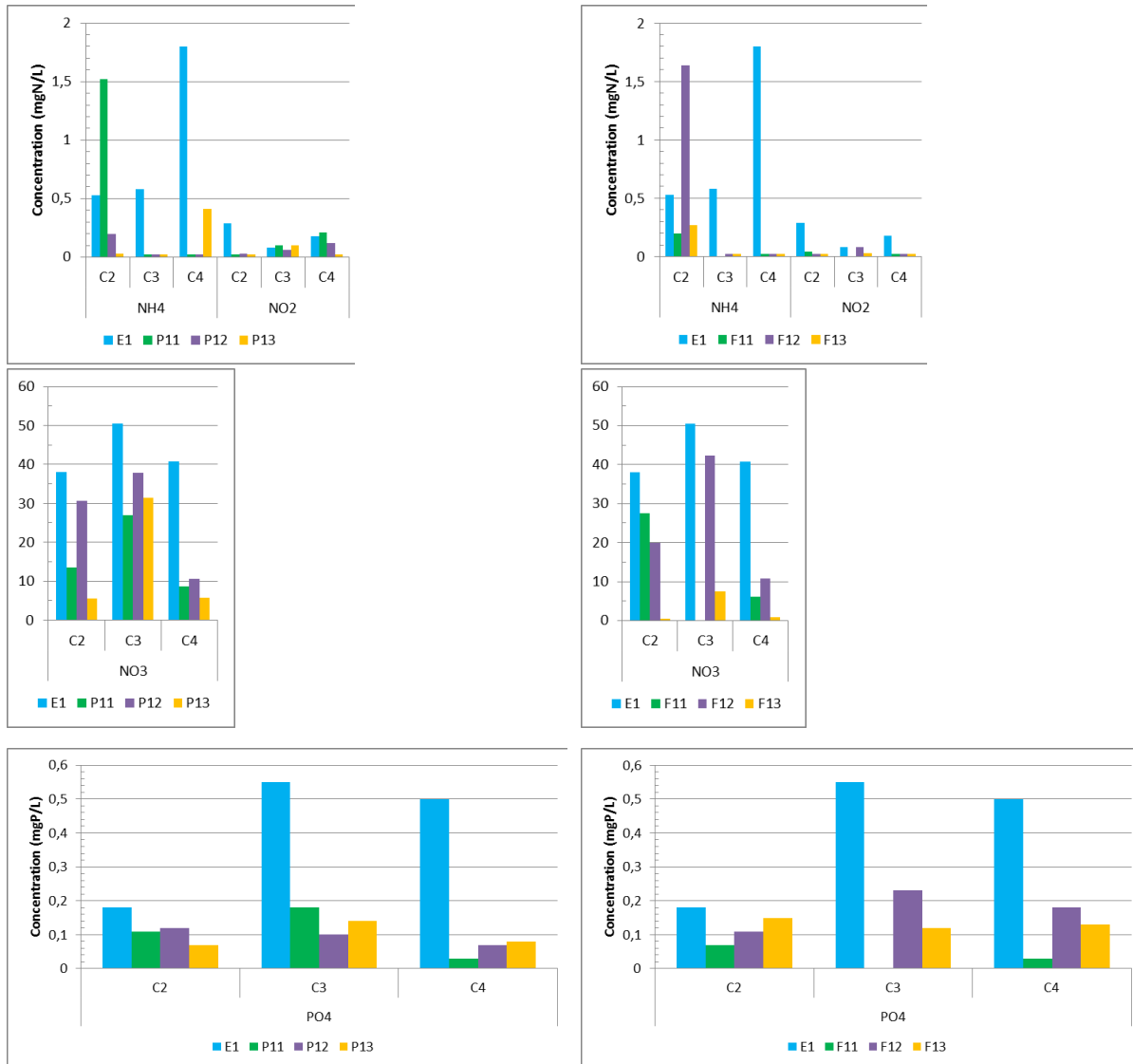


Figure 15 : Composition en azote et phosphore des échantillons en entrée de ZRV (E1) et dans les eaux du sol de la Prairie 1 (P11, P12, P13) et du Fossé 1 (F11, F12, F13) lors des campagnes C2, C3 et C4

Dans l'eau du sol, la diminution des orthophosphates est marquée pour les deux pilotes lors de C3 et C4. Lors de la deuxième campagne C2, les concentrations d'entrée en orthophosphates étaient plus faibles qu'en C1 mais sont du même ordre de grandeur qu'en C3 et C4 dans les eaux du sol.

Elle peut être due à une dilution de l'eau du sol ou de l'adsorption. Dans ce deuxième cas, une réaugmentation de la concentration devrait avoir lieu quand tous les sites d'adsorption seront saturés mais il semble que cela n'est pas encore le cas.

VI.2.3 Composition des eaux des Prairie 2 et Fossé 2 (P2 et F2)

- Eaux de surface de P2 et F2

Les résultats des mesures de pH et conductivité des échantillons d'eau de surface de P2 et F2 sont présentés dans le Tableau 8. Lors des campagnes, le pH mesuré en E2 et en sortie des pilotes P2 et F2 a très peu varié (variation de -0,4 à +0,3 unité de pH selon les campagnes). De même, la conductivité a très peu évolué, la plus grande variation ayant été observée en C4 avec seulement -53 et +56 mS/cm respectivement en sortie de P2 et F2. Tout comme pour la file 1, les mesures semblent confirmer qu'il n'y a pas eu d'exfiltration d'eau de la nappe. Cela pourra être conforté par la suite grâce à d'autres mesures telles que le COT et COD.

En phase de démarrage (campagne C1), les eaux d'entrée lors de C1 sont présentées dans la Figure 13. Pour P2, le NK brut diminue de 4 mgN/L (dont - 2 mgN/L d'azote ammoniacal). En revanche, pour F2, le NK brut a légèrement augmenté de 1 mgN/L. Les nitrates ont peu évolué pour P2 et F2. Les nitrites ont diminué de 0,6-0,7 mgN/L. L'évolution de la concentration en phosphore total dans chacun des pilotes semble assez différente. En effet, P2 ne présente pas d'évolution tandis que F2 présente une augmentation (+0,34 mgP/L). Les paramètres carbonés présentent peu d'évolution entre l'entrée et la sortie.

En fonctionnement stabilisé (campagnes C2, C3 et C4), les résultats de concentrations des échantillons d'eau de surface de P2 et F2 sont présentés sur la Figure 16. En surface, les variations de concentration de l'ammonium entre l'entrée et la sortie sont peu marquées, voire négligeables pour P2. Pour F2, la variation a été nulle en C2. En C3, malgré des concentrations d'entrée différentes sur les deux bilans 24h, la diminution a été respectivement de -7 et -9 mgN/L. En C4, l'alimentation de F2 était défailante, les prélèvements ne sont donc pas représentatifs d'un fonctionnement normal du pilote. Les nitrates ont en moyenne diminué de 1 à 2 mgN/L pour P2 en C2 et C3 mais n'ont pas varié en C4. Pour F2, après une diminution de 1,5 mgN/L en C2, C3 et C4 n'ont présenté que des augmentations avec une concentration en C4 de 12 mgN/L (représenté en hachures) mais étant donné les problèmes d'alimentation du F2, il est difficile d'en tirer des conclusions. Les nitrites ont diminué de 60 à 70% pour P2 et de 50 à 90% pour F2 avec des concentrations d'entrée variant de 1 à 2,4 mgN/L.

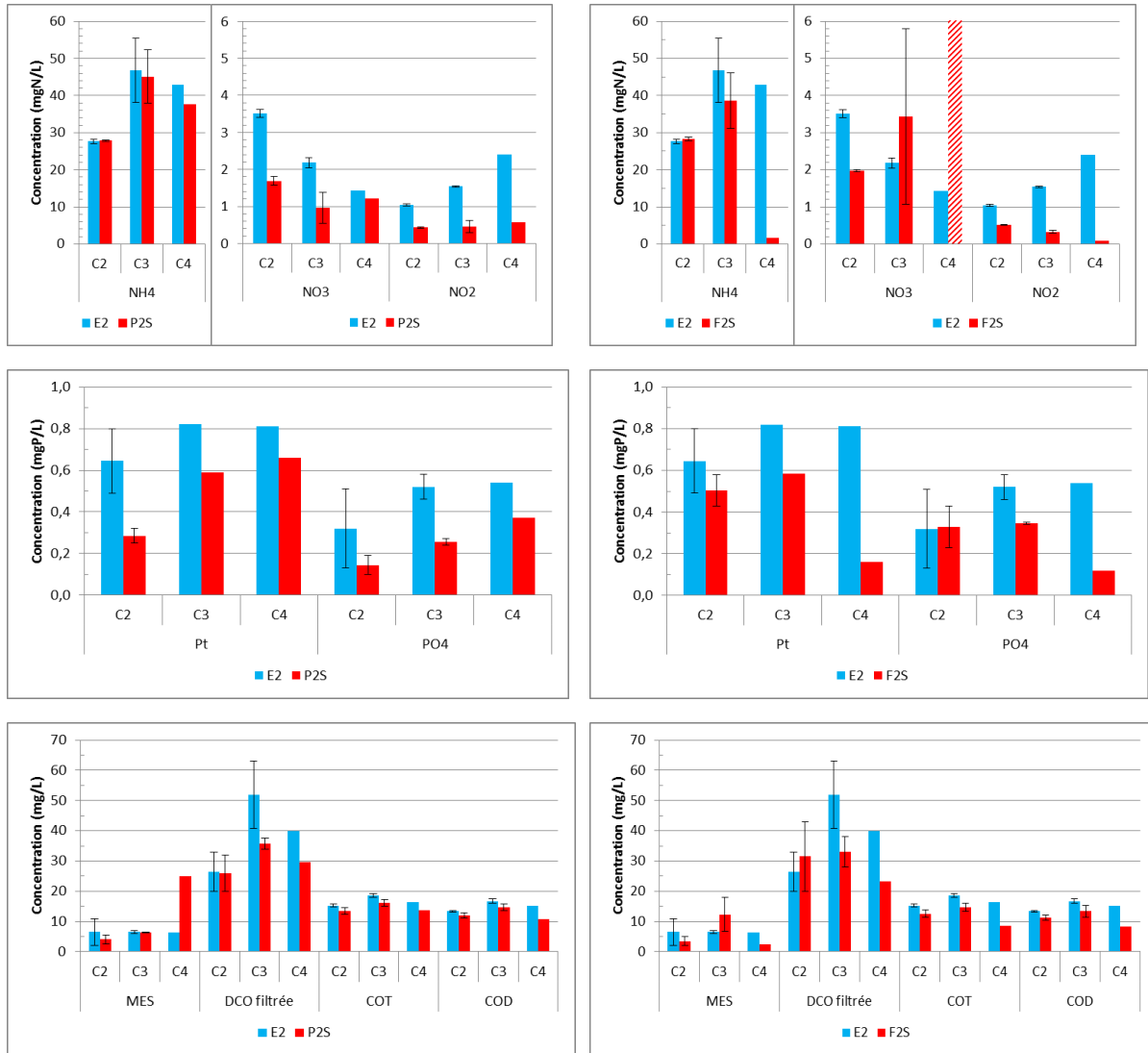


Figure 16 : Composition en azote, phosphore et carbone dans les échantillons d'eau de surface en entrée (E2) et sortie des Prairie 2 (P2S) et Fossé 2 (F2S) lors des campagnes C2, C3 et C4

La concentration en phosphore total en entrée a été assez similaire sur les trois campagnes. L'évolution dans chacun des pilotes semble assez différente même si les variations restent minimales. En effet, entre l'entrée et la sortie, la diminution de concentration en phosphore total n'a fait que se réduire au cours des campagnes C2 à C4 pour P2 (- 0,36 ; -0,23 ; -0,15 mgP/L) tandis qu'elle a augmenté pour F2 (-0,14 ; -0,24 ; -0,65 mgP/L). La tendance est similaire pour les orthophosphates.

Les paramètres carbonés présentent peu d'évolution entre l'entrée et la sortie ce qui appuie à nouveau l'hypothèse qu'il n'y a pas de dilution en surface via des résurgences de la nappe. Toutefois,

en C3, la DCO filtrée a présenté des variations importantes entre les deux bilans 24 h qu'on ne retrouve pas en sortie.

Les MES, plus élevées en entrée de la file 2 que la file 1, ont plutôt une tendance à la baisse pour les deux pilotes avec cependant des valeurs plus élevées en C3 pour F2 et en C4 pour P2 qui peuvent être dû à des décrochages de MES.

- Eaux du sol de P2 et F2

Dans cette partie, on s'intéresse à la composition des eaux du sol de la Prairie 2 (P21, P22, P23) et du Fossé 2 (F21, F22, F213) lors des campagnes C1 et C2. Les détails des implantations sont fournis Figure 3.

En phase de démarrage (campagne C1), les eaux d'entrée lors de C1 sont présentées dans la Figure 13. Lors de C1, P23 semblait déjà présenter des écoulements préférentiels avec une concentration en azote ammoniacal proche de celle d'entrée. Pour P21 et P22, une diminution forte est observée. Concernant les nitrates, on observe une augmentation avec une concentration mesurée plus importante en P21 et P22 qu'en entrée lors de la première campagne ce qui n'est pas observé en ces points lors des campagnes suivantes. Cela pourrait être dû à un éventuel lessivage des nitrates présents dans le sol d'origine ou la présence de nitrification. Pour F2, la concentration en azote ammoniacal diminue au passage dans le sol sans toutefois noter d'augmentation des nitrates similaire à P2 lors de C1. Pour les deux pilotes, les concentrations en orthophosphates diminuent lors du passage de l'eau dans le sol.

En fonctionnement stabilisé (campagnes C2, C3 et C4), dans l'eau du sol de P2, il semblerait que le point de prélèvement P23 présente des écoulements préférentiels. C'est particulièrement visible pour l'azote ammoniacal pour les trois campagnes avec une concentration dans le sol proche de la concentration d'entrée comparativement aux points P21 et P22 qui présentent des concentrations très faibles (inférieures à 0,6 mgN/L sur C2, à 0,07 mgN/L sur C4 et prélèvements impossibles sur C3). Les concentrations en nitrates sont très différentes d'une campagne à l'autre. Lors de C2, on note une diminution forte avec des concentrations inférieures à la LQ sur les trois points. Lors de C3 et C4, P23 présente une concentration plus élevée que l'entrée ce qui pourrait traduire la présence de nitrification mais cela n'est pas tout à fait en accord avec la présence supposée d'écoulements préférentiels. Dans ce cas, on peut supposer que la bougie poreuse aspire de l'eau d'un écoulement préférentiel mais également un volume à proximité de la bougie qui ne proviendrait pas de cet écoulement. Il est donc difficile de tirer des conclusions pour ce point.

Concernant F2, le point de prélèvement F21 ne fonctionne pas et il n'y a pas d'écoulements préférentiels qui ont clairement été mis en évidence jusqu'à présent sur la base des paramètres majeurs. La concentration en azote ammoniacal diminue au passage dans le sol de manière plus marquée pour F23 que F22 sans toutefois noter d'augmentation des nitrates excepté en F23 lors de C3 (+5,7 mgN/L).

Les orthophosphates diminuent fortement au passage dans le sol. Comme pour les pilotes P1 et F1, cela peut être dû à la dilution dans l'eau du terrain, ou bien dû à l'adsorption sur le remblai (l'argile est connue pour retenir les orthophosphates). Bien que P23 semble présenter un écoulement préférentiel, sur l'ammonium notamment, cela n'est pas visible sur le phosphore.

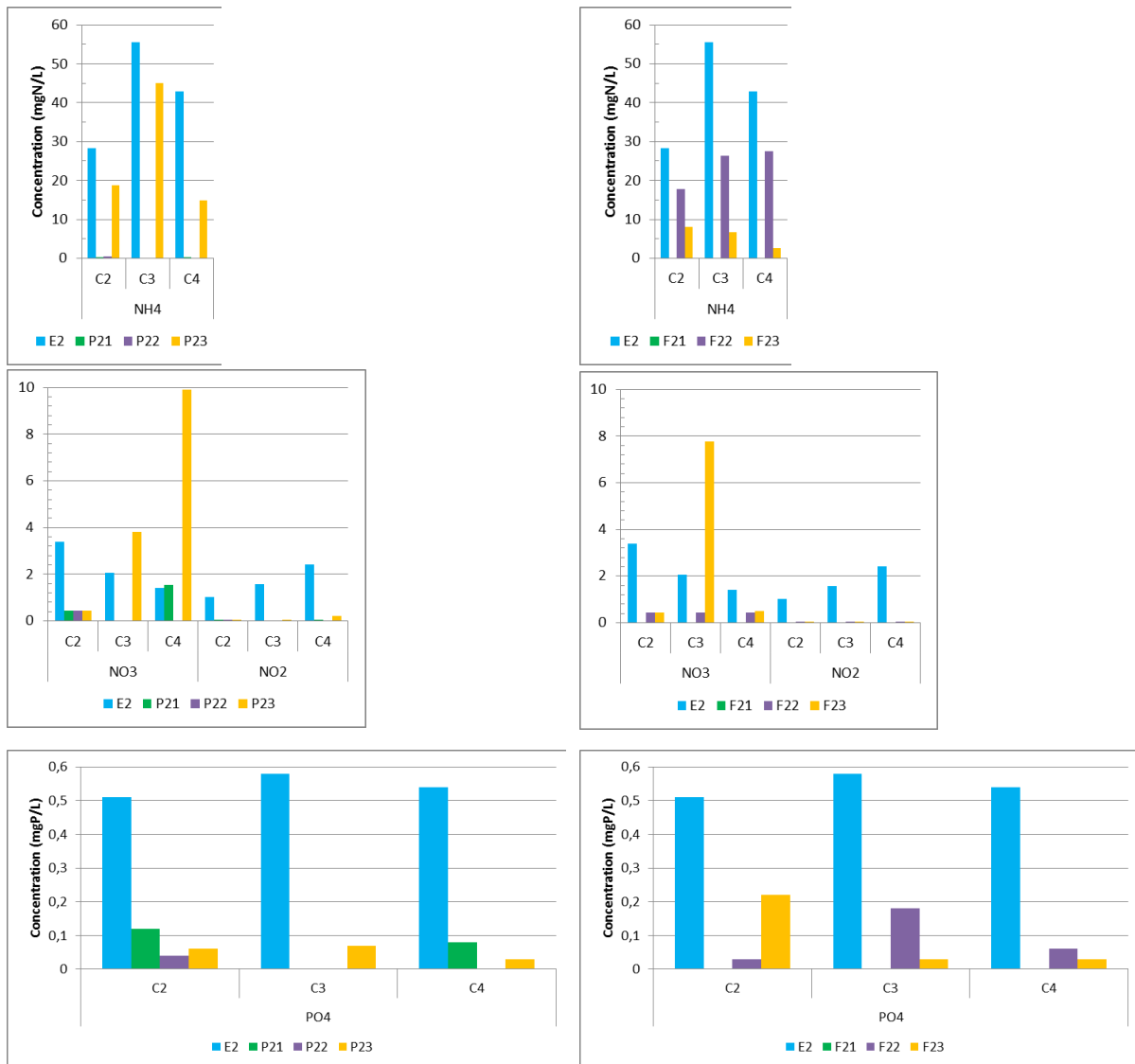


Figure 17 : Composition en azote et phosphore des échantillons en entrée de ZRV (E2) et dans les eaux du sol de la Prairie 2 (P21, P22, P23) et du Fossé 2 (F21, F22, F23) lors des campagnes C2, C3 et C4 (P2 et F2)

VI.2.4 Composition des eaux des ZRV « Autre » FH1 et FH2

Les résultats des mesures de pH et conductivité des échantillons d'eau de surface de FH1 et FH2 sont présentés dans le Tableau 8. Lors des campagnes C1 et C2, le pH est resté constant entre l'entrée E1 et les sorties FH1 et FH2. Lors de C3, une diminution du pH semble un peu plus marquée pour FH2 (-0,6). La même tendance est observée en C4, cette fois-ci pour les deux sorties FH1 et FH2. En ce qui concerne la conductivité, elle est restée assez stable entre l'entrée et la sortie des pilotes pour la plupart des campagnes exceptée lors de C4 où elle semble diminuer de manière un peu plus marquée (-178 mS/cm pour FH2 par exemple).

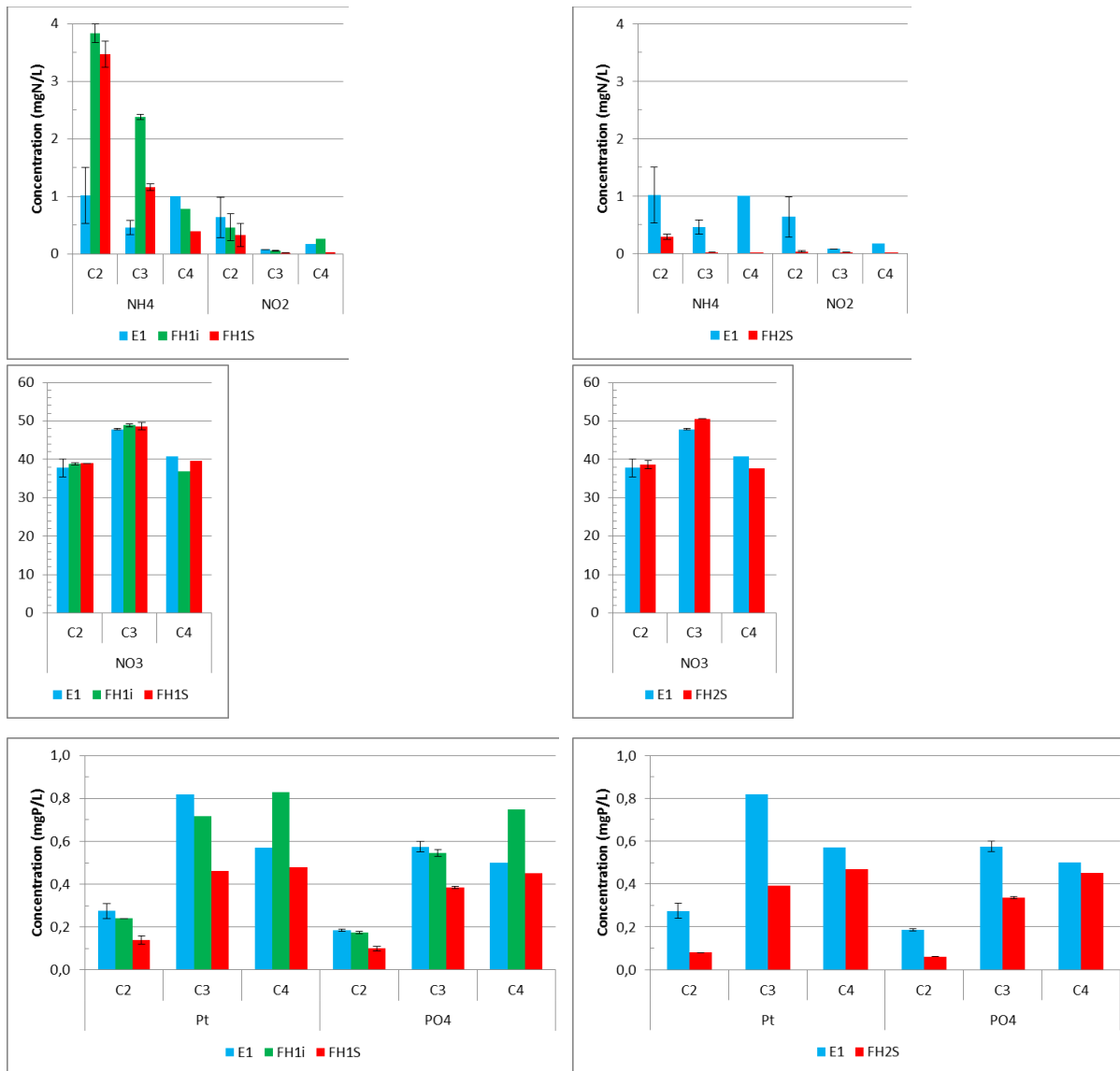
En phase de démarrage (campagne C1), les eaux d'entrée lors de C1 sont présentées dans la Figure 13. Lors de la première campagne, la concentration en NTK brut a chuté de 23,6 mgN/L (dont - 21,9 mgN/L d'azote ammoniacal) dans la partie zéolite pour rester stable dans la partie argile expansée (- 0,2 mgN/L). Les concentrations en nitrates augmentent dans la partie zéolite (+5,4 mgN/L) puis diminuent dans la partie argile expansée (- 3,4 mgN/L). Les nitrites diminuent systématiquement. La diminution du NK brut est plus modérée pour FH2 (- 6,4 mgN/L dont -3,7 mgN/L d'azote ammoniacal). Les nitrates augmentent de manière marquée (+ 8 mgN/L pour C1) et les nitrites diminuent. Le phosphore a diminué pour les deux pilotes FH1 et FH2. Le charbon actif (FH2) semble être le matériau le plus efficace (-0,50 mgP/L pour C1). Concernant FH1, la diminution de la concentration en phosphore total (et orthophosphates) est plus importante au passage sur l'argile expansée (- 0,27 mgP/L) que sur la zéolite (- 0,15 mgP/L). Les matières en suspension diminuent de 2 mg/L en moyenne. La DCO filtrée diminue de 7 mg/L pour FH1 et est inférieure à la LQ (20 mg/L) pour FH2 (soit une diminution supérieure à 18,5 mg/L). Le COD diminue de 3 mg/L pour FH1 et 12 mg/L pour FH2.

En phase de fonctionnement stabilisé (campagnes C2, C3 et C4), les résultats de concentrations des échantillons d'eau de FH1 et FH2 sont présentés sur la Figure 18. Les concentrations en ammonium en sortie de FH1 sont supérieures à l'entrée pour C2 et C3 avec une augmentation forte après la zéolite, atténuée ensuite plus ou moins fortement par le passage sur l'argile expansée. Cela s'explique par la période de mise en place de la nitrification sur le FPR où une grande quantité d'ammonium a été envoyée sur les FH (visible sur C1). La remise à l'équilibre semble avoir pris du temps et ça n'est qu'en C4 que la zéolite n'a plus relargué de NH₄. En revanche, sur FH2, l'ammonium diminue systématiquement et est inférieur à la LQ (0,02 mgN/L) en sortie pour C3 et C4. Les nitrates ont très peu évolué sur les deux pilotes pour toutes les campagnes variant de -1 à +1 mgN/L pour FH1 et de -3 à +3 mgN/L pour FH2. Les nitrites diminuent systématiquement sur les deux pilotes, exceptés en C4 après le passage dans la zéolite (point FH1i).

Le phosphore a systématiquement diminué lors des trois campagnes et ce, pour les deux pilotes FH1 et FH2. On note cependant en C4 pour FH1 une augmentation après le passage dans la zéolite (point FH1i). Lors de C2 et C3, le charbon actif (FH2) semblait être le matériau le plus efficace mais cela semble être réduit en C4. Cela pourrait traduire le fait que le charbon actif est proche d'être saturé. Concernant FH1, la diminution de la concentration en phosphore total (et orthophosphates) est plus importante au passage sur l'argile expansée que sur la zéolite.

Les matières en suspension (MES), déjà faibles en E1, sont généralement inférieures à la LQ (<2 mg/L) en sortie des FH. La sortie de zéolite (FH1i) présente parfois une valeur en MES plus élevée du fait de l'accumulation de débris aspirés lors du prélèvement. La DCO filtrée évolue peu pour les deux pilotes, excepté FH1 en C3 qui présente +10 mg/L en sortie de zéolite (FH1i) ainsi qu'en sortie. Le COT et le COD varient peu pour FH1 et diminuent de 6 à 9 mg/L pour FH2.

Ces évolutions confirment les observations effectuées sur des pilotes de filtres horizontaux remplis de matériaux adsorbants étudiés dans le cadre du projet ARMISTIQ (Choubert et al., 2014).



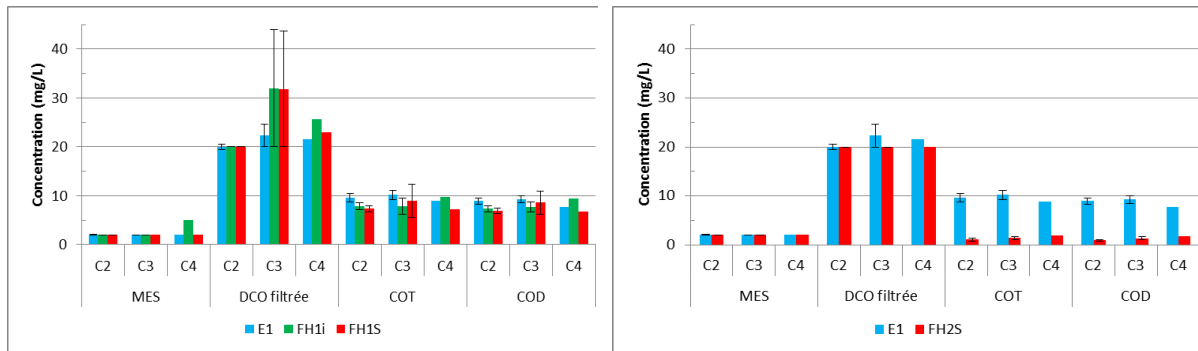


Figure 18 : Composition en azote, phosphore et carbone dans les échantillons d'eau de surface en entrée (E1), au point intermédiaire (FH1i) et en sortie des ZRV Autre 1 (FH1S) et 2 (FH2S) lors des campagnes C2, C3 et C4 (Autre 1 et 2)

- Conclusion

Eaux de surface de P1 et F1, et de P2 et F2

- Alimentation souvent problématique du fossé 2 F2
- Peu de variations sur NH_4 et NO_3
- Baisse des concentrations de NO_2
- Peu de variations sur PO_4 , légère tendance à la baisse
- Peu d'évolution des paramètres carbonés

Eaux du sol de P1 et F1, et de P2 et F2

- Diminution des concentrations en NH_4 et NO_3 la plupart du temps (avec un comportement particulier de P23)
- Concentrations en NO_2 similaires ou inférieures à E1 pour P1 et F1 ; Diminution des concentrations en NO_2 pour P2 et F2
- Diminution des concentrations en PO_4

Eaux des ZRV « Autre » FH1 et FH2

FH1

- Relargage de NH_4 sur FH1 (sauf C4)
- Peu de variations des NO_3
- Diminution des NO_2
- Diminution du P mais parfois augmentation au passage sur la zéolite
- Peu de variations du carbone

FH2

- Adsorption des NH_4
- Peu de variations des NO_3
- Diminution des NO_2
- Diminution du P
- Diminution du COT

VI.3 Charges appliquées

VI.3.1 Charges appliquées aux fossés et prairies

Le Tableau 9 présente les charges appliquées en N-NH₄ et PO₄ calculées pour les fossés (F1 et F2) et les prairies (P1 et P2) lors des 4 campagnes de mesure. En raison de l'infiltration, l'écoulement est ici vertical, c'est donc la surface horizontale qui est considérée.

La charge appliquée pour l'eau de surface est calculée ainsi :

$$\text{Charge appliquée} = \frac{[E_i] \times Q_e}{S_H}$$

Avec [E_i] la concentration moyenne des 2 bilans 24 h de chaque campagne de la file 1 ou 2 selon le pilote concerné et Q_e le débit moyen mesuré en entrée de chaque pilote pendant la campagne, et S_H la surface horizontale.

La charge appliquée pour l'eau du sol est calculée ainsi :

$$\text{Charge appliquée} = \frac{[E_i] \times Q_{\text{infiltré}}}{S_H}$$

Cette fois-ci, c'est le débit infiltré qui est utilisé pour le calcul avec S_H la surface horizontale. Ce débit infiltré est mesuré sur la période de chaque campagne selon la méthodologie qui a permis de déterminer l'infiltration moyenne dans la partie IV.2.3. Lorsque l'infiltration était nulle, la valeur de 1 mm/h, correspondant à 1,5 m³/j infiltré, a été choisie.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 9. Ils montrent un fort déséquilibre entre les charges appliquées dans l'eau de surface et dans le sol, notamment pour les fossés où la charge appliquée en N-NH₄ et PO₄ est de 3 à 28 fois (pour F1) et 16 à 45 fois (pour F2) plus importante en surface selon les campagnes. L'infiltration étant faible à nulle pour les fossés, ce résultat est logique.

L'infiltration étant plus importante pour les prairies, le déséquilibre est moins marqué, notamment pour la prairie 1 où les charges appliquées en surface et dans le sol sont équivalentes. Pour la prairie 2, la charge appliquée en surface est 3 à 5 fois plus importante que dans le sol.

Tableau 9 : Charges appliquées en NH₄ et PO₄ pour les Prairies 1 et 2, et les Fossés 1 et 2, en surface et dans le sol, lors des campagnes C1, C2, C3 et C4

		F1	F2	P1	P2
C1 (2 - 4 nov. 2015)	Surface considérée (m ²)	64,8	64,8	150	150
	Débit (m ³ /j)	54	68	58	43
	Volume infiltré (m ³ /j)	9	1,5*	46	12
	Charge appliquée NH ₄ - surface (gN/m ² /j)	18,6	41,5	8,6	11,3
	Charge appliquée NH ₄ - sol (gN/m ² /j)	3,1	0,9	6,9	3,2
	Charge appliquée PO ₄ - surface (gP/m ² /j)	0,70	1,42	0,32	0,39
	Charge appliquée PO ₄ - sol (gP/m ² /j)	0,12	0,03	0,26	0,11
C2 (9 - 11 mai 2016)	Débit (m ³ /j)	43	53	63	58
	Volume infiltré (m ³ /j)	1,5*	1,5*	50	12
	Charge appliquée NH ₄ - surface (gN/m ² /j)	0,7	22,7	0,4	10,7
	Charge appliquée NH ₄ - sol (gN/m ² /j)	0,02	0,6	0,3	2,2
	Charge appliquée PO ₄ - surface (g/m ² /j)	0,18	0,53	0,12	0,25
C3 (29 – 31 mai 2017)	Débit (m ³ /j)	29	25	25	53
	Volume infiltré (m ³ /j)	3	1,5*	20	10
	Charge appliquée NH ₄ - surface (gN/m ² /j)	0,26	24,8	0,10	19,5
	Charge appliquée NH ₄ - sol (gN/m ² /j)	0,03	1,3	0,07	3,7
	Charge appliquée PO ₄ - surface (g/m ² /j)	0,25	1,4	0,10	0,11
	Charge appliquée PO ₄ - sol (gP/m ² /j)	0,03	0,01	0,07	0,04
C4 (18 – 19 sept. 2017)	Débit (m ³ /j)	4,9	1,5	31,2	30,4
	Volume infiltré (m ³ /j)	1,5*	1,5*	31	10
	Charge appliquée NH ₄ - surface (gN/m ² /j)	0,71	96,8	0,43	7,1
	Charge appliquée NH ₄ - sol (gN/m ² /j)	0,04	1,0	0,37	2,9
	Charge appliquée PO ₄ - surface (g/m ² /j)	0,26	1,4	0,10	0,11
	Charge appliquée PO ₄ - sol (gP/m ² /j)	0,01	0,01	0,10	0,04

*valeur non calculée, équivalente à une infiltration de 1 mm/h

VI.3.2 Charges appliquées aux ZRV « autres » (filtres avec matériaux adsorbants)

Les charges appliquées des ZRV « autres » en N-NH₄ et P-PO₄ se calculent selon la même formule que pour les fossés et prairies mais cette fois-ci l'écoulement est horizontal, c'est donc la surface verticale qui est utilisée. Il n'y a pas d'infiltration, il n'y a donc qu'une charge appliquée calculable. Les résultats présentés dans le Tableau 10 montrent des charges appliquées très différentes entre les deux campagnes. Lors de C1, l'effluent n'était pas encore totalement nitrifié et les concentrations en azote ammoniacal étaient de l'ordre de 30 mgN/L. L'écoulement étant horizontal, cette charge est répartie sur une surface plus réduite que les autres pilotes. Les charges appliquées ont donc été très élevées (entre 500 et 800 g/m²/j). En regardant les résultats des prélèvements ponctuels de plus près (Annexe 6), il semble que FH1 a connu une période d'adsorption important du N-NH₄ suivie d'une phase de relargage pour se stabiliser plus récemment. Au vu des fortes concentrations admises, puis les plus faibles concentrations, on observe une désorption progressive de NH₄ par le matériau.

Lors des campagnes suivantes, les charges appliquées ont fortement diminué pour se situer entre 10 et g/m²/j pour NH₄ et 2 et 30 g/m²/j pour PO₄. Seule une valeur élevée est à noter pour la campagne C4 sur FH1 en raison d'un débit plus élevé que les réglages habituels.

Tableau 10 : Charges appliquées en NH₄ et Pt pour les ZRV « autres » 1 et 2 (campagnes C1 et C2)

		FH1	FH2
C1 (2 au 4 nov. 2015)	Surface considérée (m ²)	0,53	0,53
	Débit (m ³ /j)	12	18
	Charge appliquée NH ₄ (gN/m ² /j)	505	749
	Charge appliquée PO ₄ (gP/m ² /j)	17,7	26,3
C2 (9 au 11 mai 2016)	Débit (m ³ /j)	10	6
	Charge appliquée NH ₄ (gN/m ² /j)	19,0	11,3
	Charge appliquée PO ₄ (gP/m ² /j)	3,5	2,0
C3 (29 au 31 mai 2017)	Débit (m ³ /j)	11	15
	Charge appliquée NH ₄ (gN/m ² /j)	10,1	13,2
	Charge appliquée PO ₄ (gP/m ² /j)	12,9	16,4
C4 (18 au 19 sept. 2017)	Débit (m ³ /j)	35	5,7
	Charge appliquée NH ₄ (gN/m ² /j)	104,9	28,5
	Charge appliquée PO ₄ (gP/m ² /j)	30,2	5,4

VII. Etude du devenir des micropolluants

VII.1 Rappel de la démarche

VII.1.1 Matériel d'échantillonnage

L'opération d'échantillonnage pour l'analyse des micropolluants a été identique à celle mise en œuvre pour les paramètres majeurs présentée au paragraphe VI.1. En vue de l'analyse de micropolluants, du matériel de prélèvement utilisant des tuyaux en Téflon et des flacons en verre ont été utilisés pour toutes les campagnes, ceci afin de limiter les contaminations possibles des échantillons. Ce matériel avait été préalablement lavé à l'aide du protocole développé dans le cadre d'AQUAREF (Eymery *et al.*, 2011), comprenant l'application de détergent alcalin, l'application d'une solution d'eau acidifiée, et l'application d'acétone.

L'eau du sol a été prélevée à l'aide de bougies poreuses en carbure de silicium implantées sur le site au moment de la construction du site expérimental. L'influence des bougies poreuses sur la composition en micropolluants a été étudiée en détails et les résultats sont présentés en Annexe 3. On retient que pour Zn et Progestérone le relargage dans l'eau d'Evian a eu un niveau de concentration proche des valeurs mesurées de l'eau du sol. Pour V, Cu, 4-ter OP et 4-NP, les concentrations sont altérées par la bougie testée.

VII.1.2 Campagne d'échantillonnage

Les 4 campagnes d'échantillonnage pour l'analyse des micropolluants dans les eaux ont été similaires à celles menées pour l'analyse des paramètres majeurs : C1 (2-4 nov.-15) après 6 semaines de fonctionnement, C2 (9-11 mai-16) après 8 mois de fonctionnement, C3 (29– 31 mai-17) et C4 (18 sept.-17) après 22 et 26 mois de fonctionnement.

La stratégie d'échantillonnage était basée sur des prélèvements moyens 24 heures proportionnels au temps pour les **eaux de surface** (débits constants), et en tous les points de surface (2 entrées E1 et E2 ; 6 sorties et 1 point intermédiaire). La durée des campagnes était de 48h pour C1 à C3, et de 24h pour C4.

Les **eaux du sol** ont également été échantillonnées pour les prairies et fossés. La stratégie d'analyse des échantillons d'eau de sol a été la suivante :

- Pour C1, les 3 échantillons d'eau de sol d'une même ZRV ont été mélangés puis analysés ;
- Pour C2, tous les échantillons d'eau du sol ont été analysés ;
- Pour C3 et C4, les échantillons d'eau du sol prélevés par les bougies des derniers tronçons ont été analysés.

Au total, chaque campagne Eau a généré 22 à 33 échantillons pour chaque paramètre analysé. Les libellés des échantillons analysés sont présentés en Annexe 4.

En 2016, des échantillonneurs de type POCIS ont également été appliqués pendant 15 jours, à partir du 9 mai 2016 (campagne C2). Les analyses ont été réalisées au LAMA et sont en cours au LPTC.

Lors des campagnes C3 et C4, nous avons également échantillonné les eaux de 3 piézomètres implantés sur le terrain : le piézomètre n°1 situé proche de la prairie 2 (non-loin du pont permettant l'accès au site), et le piézomètre n°2 situé le long du chemin longeant la rocade, et le piézomètre n°3 situé proche de la cabane d'exploitation (proche du point P21).

VII.1.3 Analyses chimiques

Les échantillons ont été analysés par le laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon-Villeurbanne et par le laboratoire de Physico- et Toxico Chimie de l'environnement (LPTC) de l'université de Bordeaux.

Les micropolluants ont été analysés sur la fraction dissoute de tous les échantillons : 25 métaux, 20 hormones, 56 substances pharmaceutiques, 6 alkylphénols, 6 perfluorés et 22 pesticides. Une liste plus large de pesticides et de substances pharmaceutiques avait été recherchée lors de la campagne C1 (parmi 62 pesticides et 146 pharmaceutiques) pour choisir les substances à suivre.

La fraction particulaire des échantillons d'eaux d'entrée (E1 et E2) a été analysée pour les métaux, les alkylphénols et les hormones seulement. Les flacons utilisés pour les échantillons d'eau étaient soit en polyéthylène (0,25 L ou 2L) pour les métaux, soit en verre ambré (1L) pour les hormones, soit en verre (2*1L) ou en nalgène (4*1L) pour les autres micropolluants organiques. Les résultats ont été rendus dans les 6 mois qui ont suivi l'échantillonnage.

Le Tableau 11 présente de manière synthétique les méthodes analytiques mises en œuvre pour l'analyse des micropolluants. Il indique aussi les limites de quantification déterminées pour la phase dissoute. Celles-ci sont comprises entre de quelques nanogrammes et quelques microgrammes par litre, et sont compatibles avec les faibles niveaux de concentrations rencontrés en entrée et sortie de ZRV. L'Annexe 2 présente de manière plus détaillée les méthodologies analytiques mises en œuvre.

Tableau 11 : Méthodologies et techniques analytiques, et limites de quantification, pour l'analyse des micropolluants en phase dissoute

Familles	Pré-traitement	Méthode analytique		Limite de quantification
		Minéralisation / extraction	Méthode de dosage	
Métaux (25)				
Ag, Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn				
	Filtration PVDF 0,45 µm. Acidification. Stockage 4°C	-	ICP-MS	0,01 à 5,0
Pesticides et métabolites (22)				
<u>Herbicides</u> : Diuron, isoproturon, glyphosate, atrazine, chlortoluron, diflufenican, hexazinone, terbutryn, terbutylazine				
<u>Fongicides</u> : Azoxystrobine, propiconazole, carbendazime				
<u>Insecticides</u> : Chlorpyrifos-éthyl, fipronil, diazinon, imidaclopride				
<u>Métabolites</u> : atrazine 2 hydroxy, fipronil sulfide, sulfone ou désulfinyl, DMSA (métabolite du dichlofluanide) et le DMST (métabolite du tolylfluanide), AMPA				
	Congélation -20°C	SBSE	GC-MS/MS	1,0 à 40,0
	Filtration GF/F 0,7 µm	SPME	GC-MS/MS	1,0 à 3,0
		SPE manuelle Oasis-HLB	LC-MS/MS	1,0 à 14,0
Pharmaceutiques (56)				
<u>Antiépileptiques</u> : Carbamazépine, gabapentine, primidone, lévétiracétam, lamotrigine, valpromide				
<u>Antirétroviraux</u> : Abacavir, lamivudine, ritonavir, nevirapine				
<u>Antidépresseurs</u> : Amisulpride, milnacipran, venlafaxine, citalopram				
<u>Hipolipémifiants</u> : Gemfibrozil, bézafibrate, acide fénofibrique, atorvastatine				
<u>Psycholeptiques</u> : Nordiazépan, oxazépan,				
<u>Antibiotiques</u> : Azithromycine, clarithromycine, josamycine, ciprofloxacine, norfloxacine, ofloxacine, sulfaméthoxazole, triméthoprim, métronidazole				
<u>Analgésiques</u> : Kétoprofène, naproxène, diclofénac, ibuprofène, 2-OH-ibuprofène, paracétamol				
<u>Bétabloquants</u> : Acébutolol, aténolol, bisoprolol, métoprolol, propranolol, sotalol, timolol				
<u>Autres</u> : Caféine, théophylline, sildénafil, losartan, salbutamol, cétirizine, sulpiride, zopiclone, acide 4-chlorobenzoïque, zolpidem, hydroxyzine, témazépan, prazépan, sulfapyridine				
	Congélation -20°C	SPE manuelle Oasis-MCX	LC-MS/MS	0,3 à 458
	Filtration GF/F 0,7 µm	SPE manuelle Oasis-HLB	LC-MS/MS	0,7 à 588
Alkylphénols (6)				
4 Nonylphénol (4-NP), 4-ter octylphénol (4-t-OP), 4-ter butylphénol (4-t-BP), 4-Nonylphénol diéthoxylate (NP2EO), 4-Nonylphénol monoéthoxylate (NP1EO), 4-Nonylphénoxyacétique-acide (NP1EC)				
	Congélation -20°C	SPME	GS-MS	3,0 à 35,0
	Filtration GF/F 0,7 µm	SPE manuelle Agilent Bond Elut	LC-MS/MS	2,0 à 20,0

Le tableau se poursuit page suivante

Famille	Pré-traitement	Méthodologie analytique	Limite de quantification
		Minéralisation /extraction	Méthode de dosage
Perfluorés (6)			
Perfluorodécanoïque (PFDA), perfluoroheptanoïque (PFHpA), perfluorononanoïque (PFNA), isomères linéaire (L-PFOS) ou ramifiés du PFOS (R-PFOS), acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluorooctanoïque (PFOA)			
	Congélation -20°C Filtration GF/F 0,7 µm	SPE manuelle Strata XAW	LC-MS/MS 0,07 à 0,91
Hormones (20)			
Estrone, α estradiol, β estradiol, α éthinylestradiol, estriol, diéthylstilbestrol, diénestrol, androstenedione, androsterone, cortisol, cortisone, dexaméthasone, drospirone, épi-Testostérone, lévonorgestrel, médroxyprogestérone, mégestrol acétate, noréthindrone, progestérone, testostérone			
	Filtration GF/F 0,7 µm Congélation -18°C Déconjugaison	SPE automatisée Oasis- HLB	LC-MS/MS 0,1* à 2,0

* : pour les calculs de rendements, LQ prise à 0,5 ng/L

Note : Les micropolluants suivants avaient été aussi analysés lors de la première campagne :

Pesticides [métolachlore, nicosulfuron, chlorosulfuron, simazine, carbétamide, métolachlore ESA, métolachlore OXA, dichlofluanide, tolylfluanide, Acrinathrine, bifenthrine, chlorfenvinphos, cyperméthrine, endosulfan, dichlorvos, ométhoate, déséthyle (DEA) et desisopropyle (DIA) atrazine]

Pharmaceutiques [indinavir, nelfinavir, saquinavir, zidovudine, imipramine, doxépine, amitriptyline, fluoxétine, acide 4-chlorobenz, acide clofibrrique, pravastatine, tamoxifen, gemcitabine, méthotrèxate, docétaxel, clopidogrel, disopyramide, bromazépam, alprazolam, diazépam, lorazépam, clonazépam, méprobamate, amoxicilline, ampicilline, bacitracine]

Perfluorés [perfluorodécanoïque (PFDoA), perfluorohexane sulfonate (PFHxS), perfluorooctane sulfonamide (FOSA), acide perfluoroundécanoïque (PFUnA)]

VII.2 Concentrations dans les échantillons d'eau de surface et du sol

Cette partie présente les concentrations en métaux, hormones, alkyphénols (AKP), perfluorés (PFA), pesticides et pharmaceutiques mesurées sur les échantillons d'eau d'entrée de ZRV (E1, E2), d'eau de sortie de surface des ZRV, et d'eau du sol.

VII.2.1 Concentrations en métaux

- Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2)

Sur les 25 métaux analysés, seuls ceux qui ont été quantifiés à une fréquence supérieure à 50 % dans la phase dissoute pour les 2 entrées de ZRV ont été conservés pour le traitement des résultats, ceci afin de sélectionner les résultats les plus robustes. Vingt éléments sont quantifiés à 100 % dans les 2 types d'eau d'entrée de ZRV, Cd est quantifié à 100 % en E1 et à 86 % en E2 et Sb est quantifié à 57 % dans les 2 types d'eau d'entrée. Ag et Tl ont une fréquence de quantification inférieure à 50 % pour au moins une des 2 entrées et Sn n'a jamais été quantifié. Ces 3 éléments ont donc été écartés de la suite du traitement des résultats.

La Figure 19 présente la fréquence de quantification des métaux en phase dissoute pour E1 et E2.

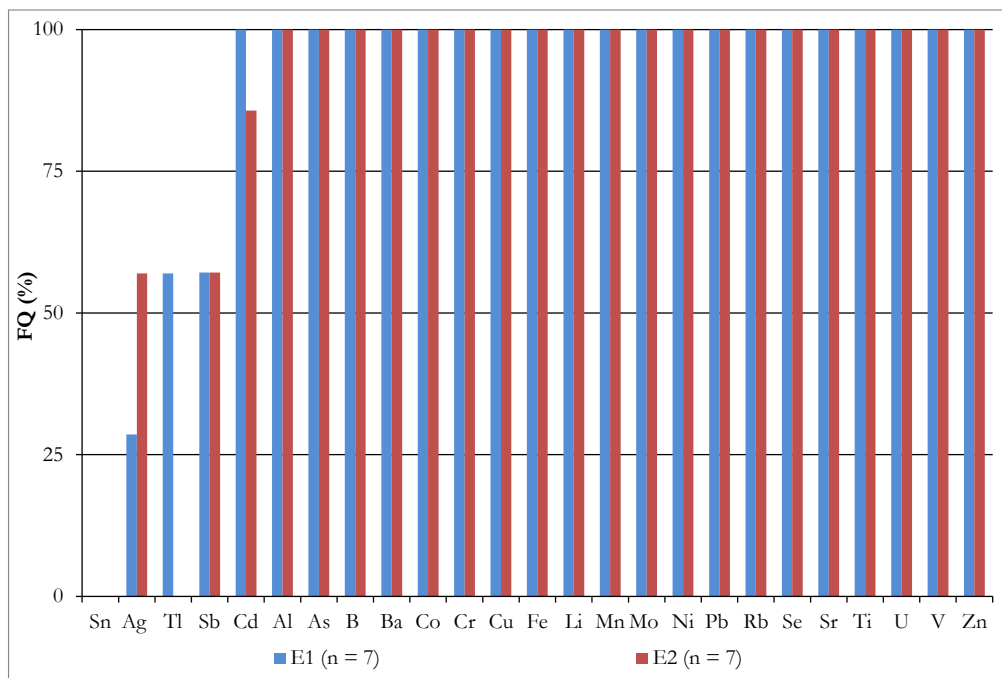


Figure 19 : Fréquence de quantification des métaux dans la phase dissoute en entrée E1 (eau nitrifiée) et E2 (eau non nitrifiée) de ZRV

Les métaux ont été analysés dans les phases dissoute et particulaire dans les entrées de ZRV E1 et E2 pour les campagnes C1, C2 et C3. Pour la campagne C4, l'analyse n'a été réalisée que sur la phase dissoute.

Le pourcentage de fraction dissoute (f_{diss}) a été calculé dans les eaux d'entrée ZRV E1 et E2 lorsque la concentration en métaux a été quantifiée dans la phase dissoute et dans la phase particulaire. La Figure 20 représente ce pourcentage de fraction dissoute moyen calculé pour 15 métaux. Sur ces 15 métaux, 10 sont présents à plus de 75 % en phase dissoute pour E1 et pour E2.

Pour l'entrée nitrifiée E1, Al, Cr, Fe et Pb sont présents à moins de 75 % dans la phase dissoute, ce qui s'explique par leur forte affinité avec les particules.

Pour l'entrée non nitrifiée E2, Fe, Mn et Pb sont présents à moins de 50 % en phase dissoute (48 – 34 et 49 % respectivement), avec une variation de 12 et 24 % pour Fe et Pb et une variation de 120 % pour Mn. Cette variation très importante pour Mn s'explique par une répartition entre la phase dissoute et la phase particulaire très différente pour la campagne C2 par rapport aux campagnes C1 et C3. En effet, pour C1 et C3, le pourcentage de fraction dissoute calculé pour Mn est de 8 % en moyenne, alors qu'il est de 87 % en moyenne pour C2. Cette différence de pourcentage de f_{diss} entre les campagnes ne se retrouve pas pour les autres métaux analysés.

Pour un même élément, les pourcentages de f_{diss} calculés pour E2 sont environ 10 % plus faibles que ceux retrouvés pour E1. Le taux de MES moyen mesuré lors des filtrations pour l'analyse des métaux est 3 fois plus élevé pour E2 que pour E1 (environ 10 mg/L pour E2 et environ 4 mg/L pour E1) ; c'est pour cela que les métaux sont retrouvés en concentrations légèrement plus importantes dans la phase particulaire de l'échantillon d'entrée E2.

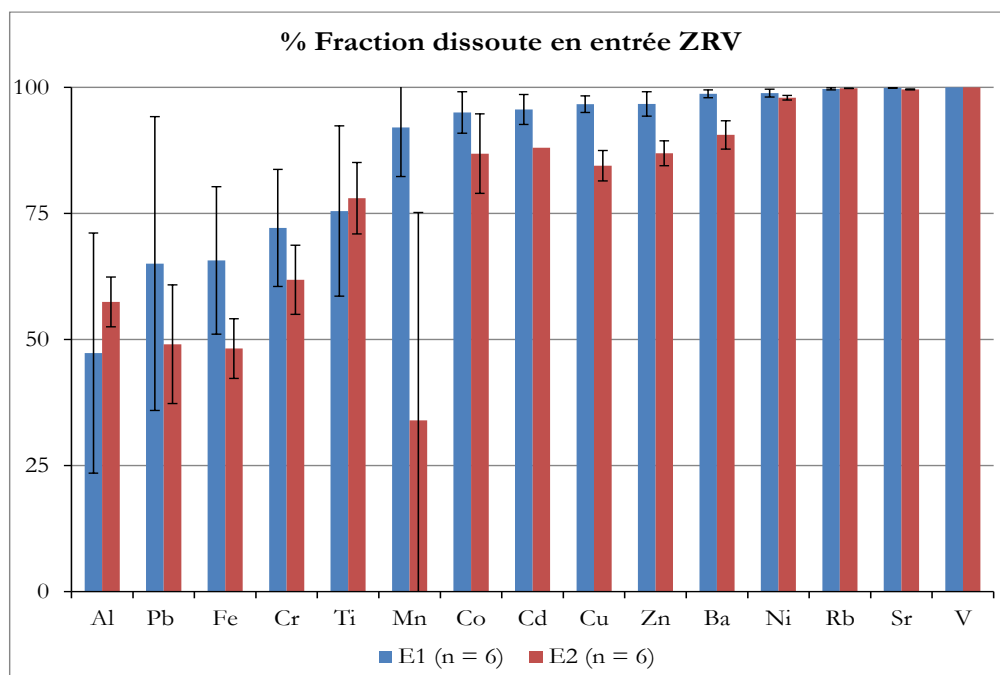


Figure 20 : Pourcentage de fraction dissoute (moyenne \pm écart type) en entrée ZRV E1 et E2 pour 15 métaux quantifiés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire. (Axe des abscisses : classement par pourcentage de fraction dissoute pour E1 croissant)

La Figure 21 représente les concentrations en métaux dissous obtenues en entrées E1 et E2 de ZRV lors des 4 campagnes d'échantillonnage.

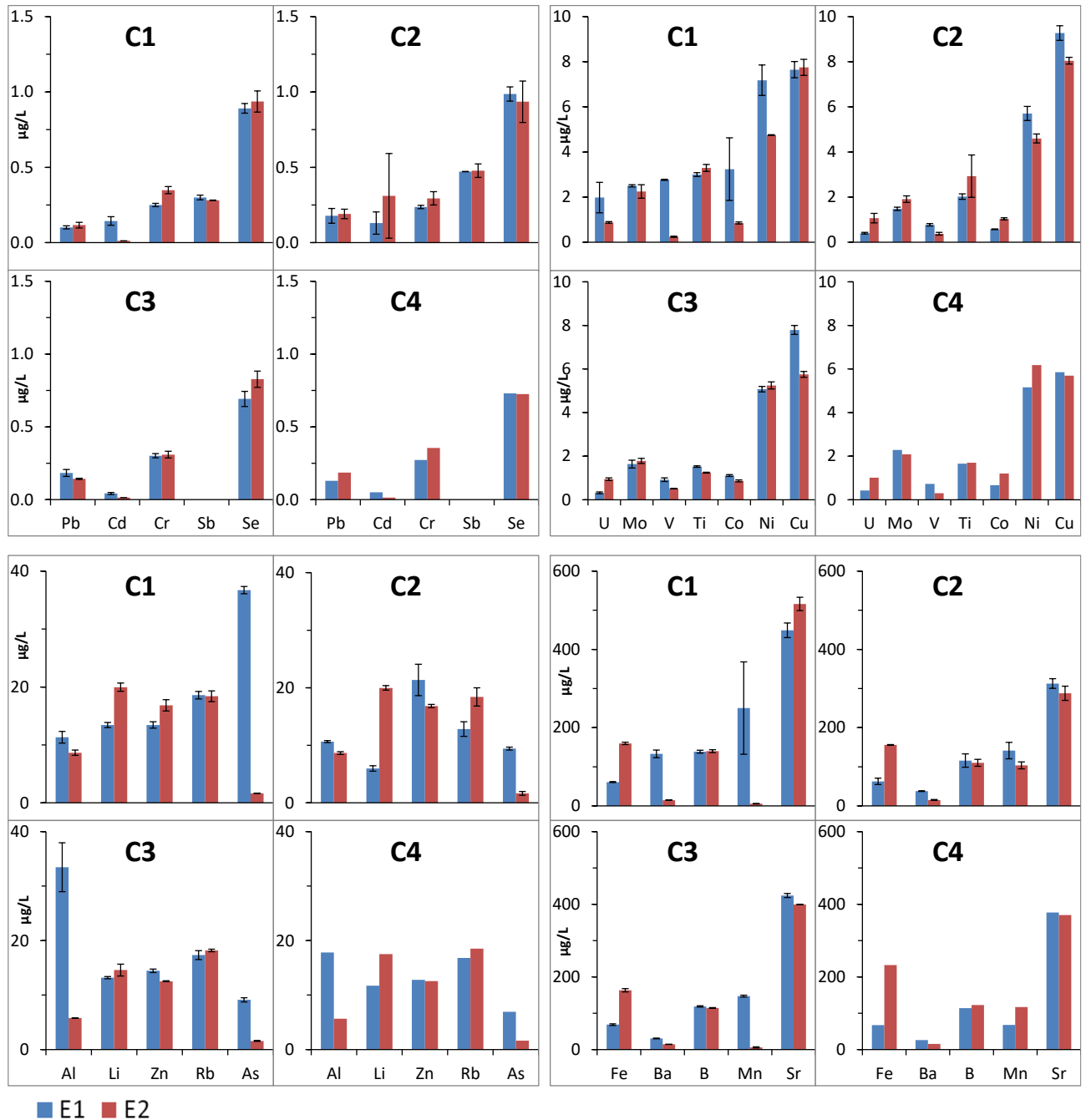


Figure 21 : Concentration moyenne en métaux dissous (µg/L) en entrées E1 et E2 de ZRV pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

La variation journalière des concentrations en métaux dissous dans les eaux d'entrée E1 et E2 est inférieure à 30 % pour chaque campagne excepté pour les éléments suivants :

- pour la campagne C1, les concentrations dissoutes dans l'eau d'entrée E1 en U, Mo et Mn varient de 34, 43 et 47 % respectivement.
- pour la campagne C2, Cd varie de 57 % pour l'eau d'entrée E1 et de 90 % pour l'eau d'entrée E2. Ces plus fortes variations peuvent s'expliquer du fait que les concentrations dissoutes sont proches de la limite de quantification. Ti varie de 32 % pour l'eau d'entrée E2 pour des concentrations d'environ $5 \times LQ$.

Entre les 4 campagnes de prélèvement, la variation obtenue entre les concentrations dissoutes reste assez faible pour une majorité d'éléments comme le montre le Tableau 12. Pour E2, 16 métaux sur 22 ont une variation inférieure à 30 % entre les 4 campagnes. Les métaux pour lesquels la concentration moyenne dissoute est la plus variable sont Mn et Cd qui ont une différence relative (RSD) supérieur à 100 et 200 % respectivement. Pour ces 2 éléments, ce sont les résultats obtenus lors de la campagne C2 qui sont très différents de ceux obtenus pour les 3 autres campagnes.

Pour E1, 12 éléments sur 22 ont une variation inférieure à 30 %. Les éléments avec une différence relative (RSD) supérieur à 30 % ont des concentrations plus élevées pour la campagne C1 (prélèvement après 6 semaines de fonctionnement) que pour les 3 autres campagnes.

Tableau 12 : Concentrations moyennes en métaux dissous en entrée ZRV E1 et E2 et variations (différences relatives RSD) entre les 4 campagnes de prélèvement. (Jaune : différence relative RSD > 30 % ; classement par RSD croissant)

E1 - Variations C1, C2, C3, C4				E2 - Variations C1, C2, C3, C4			
	Moyenne (µg/L)	Ecart type	RSD (%)		Moyenne (µg/L)	Ecart type	RSD (%)
Fe	64,5	6,1	9,5	Ba	14,8	0,85	5,8
Cr	0,264	0,031	11,6	Ni	5,10	0,59	11,6
B	123	15	12,1	B	122	14	11,8
Cu	7,9	1,2	15,2	Cr	0,323	0,042	13,0
Sr	393	61	15,5	Mo	1,99	0,29	14,3
Rb	16,3	2,7	16,3	Se	0,87	0,13	14,4
Se	0,84	0,14	16,6	Zn	18,1	2,7	14,7
Ni	5,9	1,0	17,6	Co	0,96	0,14	14,9
Mo	1,93	0,49	25,3	As	1,71	0,27	15,7
Zn	15,9	4,1	25,8	U	0,97	0,15	15,8
Sb	0,39	0,10	25,9	Fe	170	28	16,4
Ti	2,04	0,55	27,0	Rb	16,8	2,8	16,7
Li	11,0	3,5	31,8	Cu	7,0	1,2	17,0
Pb	0,151	0,050	33,3	Al	6,5	1,5	22,9
Mn	164	95	58,3	Sr	397	95	24,0
Al	18	11	59,5	Pb	0,155	0,040	25,6
Cd	0,098	0,067	68,7	Sb	0,38	0,12	31,5
V	1,38	0,95	69,4	V	0,36	0,12	32,6
Ba	61	50	80,9	Li	12,0	4,4	36,9
As	17	1,4	81,4	Ti	2,17	0,93	42,8
Co	1,5	1,5	96,6	Mn	50	55	111,3
U	0,83	0,88	105,7	Cd	0,11	0,23	208,1

- Concentrations mesurées dans les sorties de ZRV prairies et fossés (eaux de surface)

Les concentrations en métaux dissous mesurées dans l'eau d'entrée E1, et dans les sorties de la prairie P1S et du fossé F1S sont représentées dans la Figure 22.

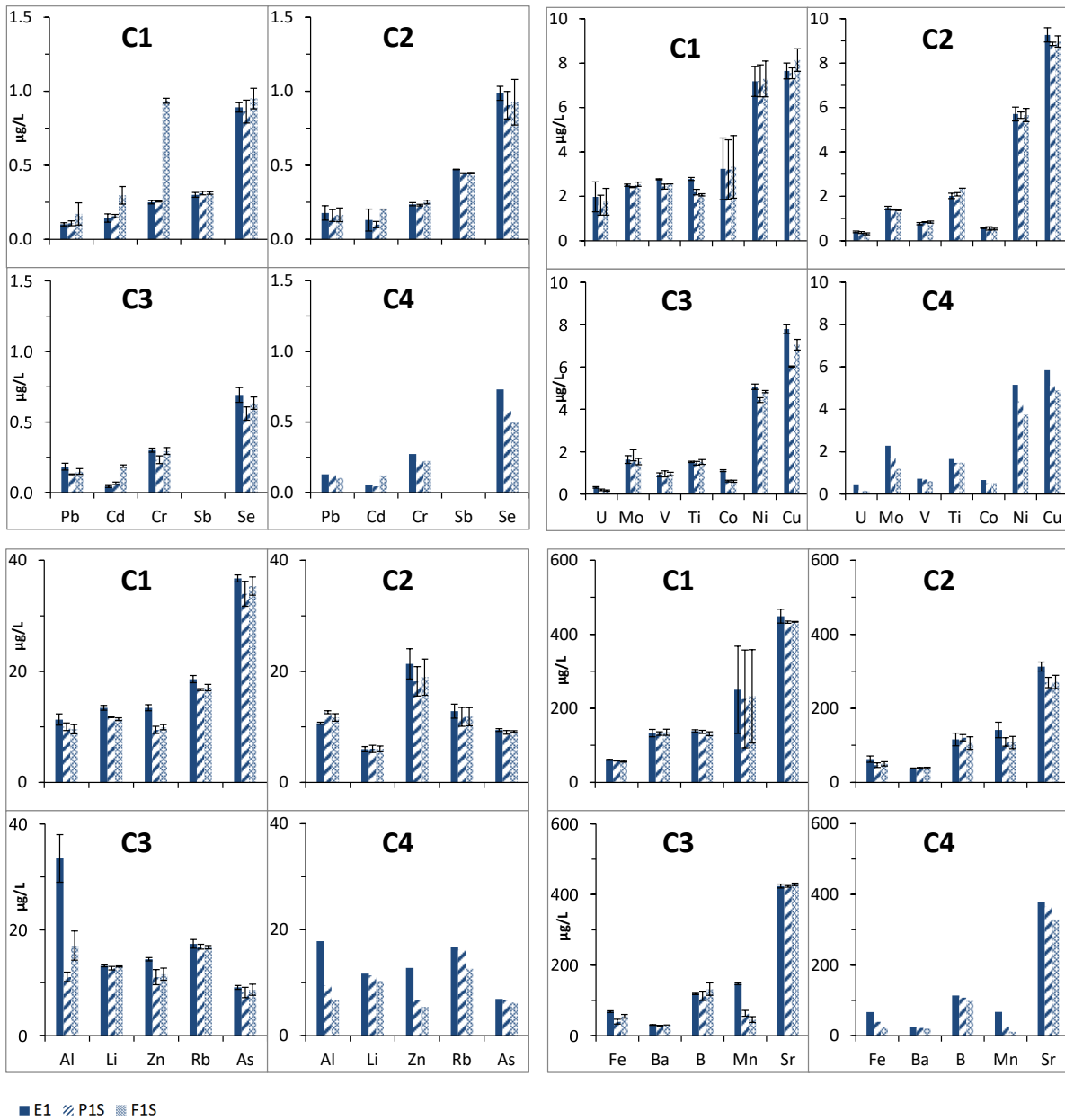


Figure 22 : Concentration moyenne en métaux dissous ($\mu\text{g/L}$) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée de ZRV (E1) et d'eau de sortie des ZRV Prairie 1 (P1S) et Fossé 1 (F1S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

Il y a très peu d'évolution de concentration en métaux dissous entre ces 3 points de prélèvement ; Al est le seul élément qui diminue de plus de 50 % entre E1 d'une part, et P1S et F1S d'autre part, pour les campagnes C3 et C4. A l'opposé, Cr a des concentrations 4 fois plus fortes en F1S qu'en E1 pour la campagne C1 seulement. Les autres variations visibles sur la Figure 22 ne sont pas

significatives et sont inférieures aux incertitudes élargies associées à chaque élément (cf. Tableau 12).

Comme le montre la Figure 23, les concentrations en métaux dissous évoluent peu entre l'eau d'entrée E2, et les sorties de la prairie P2S et du fossé F2S.

Entre E2 et P2S, Cu et Zn diminuent de 30 à 50 % pour les campagnes C2 et C4. Mn augmente d'un facteur 2 à 5 pour les campagnes C2 et C3 et les autres éléments sont stables pour les 4 campagnes.

Entre E2 et F2S, aucune diminution significative n'est observée. En revanche, les concentrations en métaux dissous augmentent significativement pour :

- Cr : augmentation d'un facteur 3 à la campagne C1,
- Mn : augmentation d'un facteur 2 à 16 aux campagnes C2, C3 et C4,
- Sb : augmentation de 30 % environ à la campagne C3,
- U : augmentation d'un facteur 2 à 6 aux campagnes C3 et C4,
- V : augmentation d'un facteur 2 à 5 pour toutes les campagnes,
- Cd : augmentation d'un facteur 10 à 150 pour toutes les campagnes. Les concentrations dissoutes en entrée E2 sont de 0,090 µg/L en moyenne et varient de 0,18 à 2,30 µg/L pour le fossé F2S selon les campagnes. Les concentrations dissoutes mesurées dans le fossé F2S sont supérieures ou égales à la norme de qualité environnementale (NQE) pour les eaux de surface qui est de 0,20 µg/L.

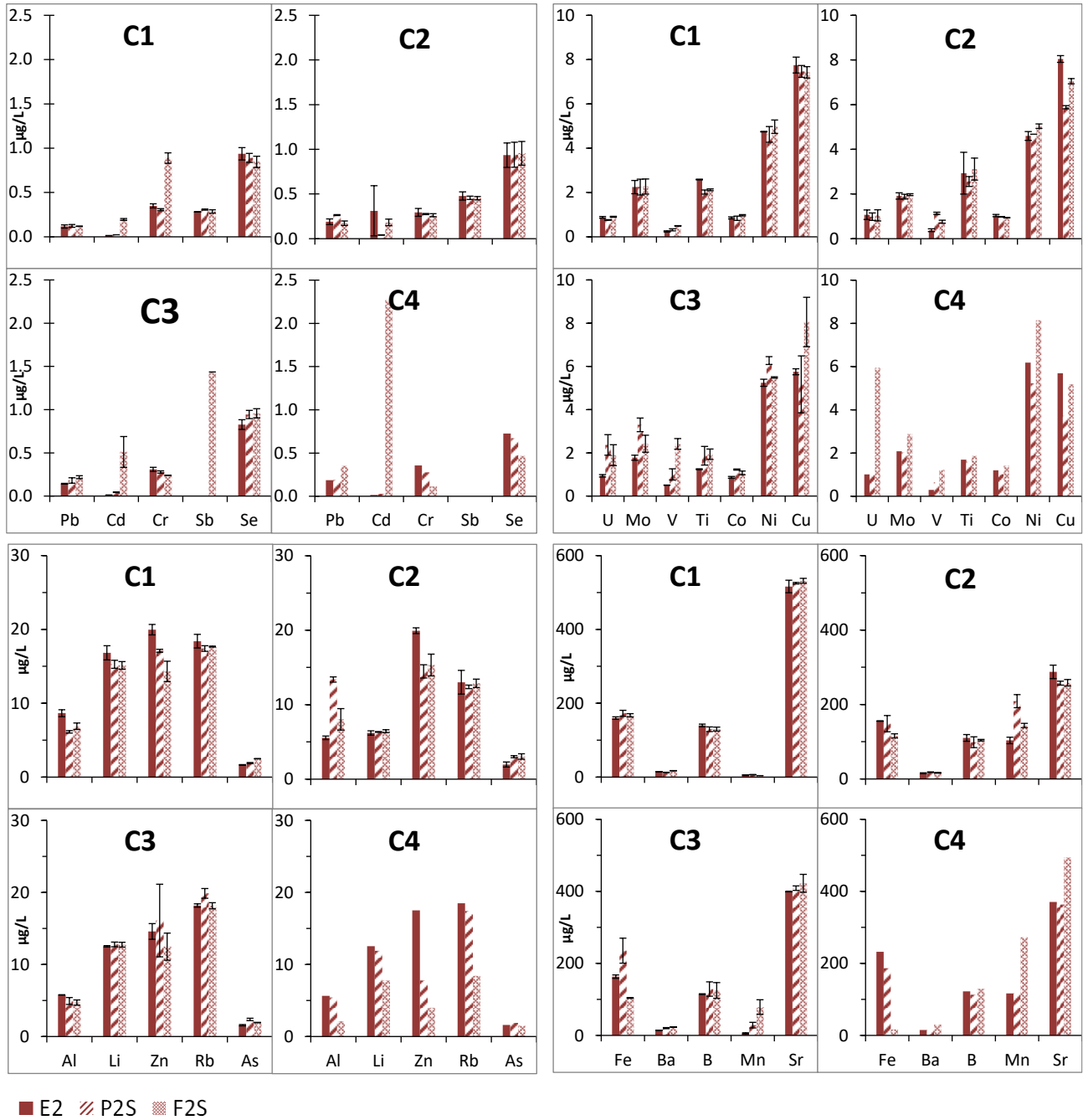


Figure 23 : Concentration moyenne en métaux dissous (µg/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée (E2), de sortie de ZRV Prairie 2 (P2S) et Fossé F2 (F2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (moyenne ± écart moyen)

- Concentrations mesurées dans les sorties de ZRV : filtres horizontaux avec adsorbants

La Figure 24 représente les concentrations dissoutes mesurées pour les métaux dans l'entrée nitrifiée E1 et dans les 2 filtres horizontaux composés de différents matériaux. Le filtre horizontal 1 est composé de zéolite dans sa première moitié puis d'argile expansée. Les échantillons FH1i ont été prélevés après la zéolite et représentent donc l'efficacité de ce matériau seul. Les échantillons FH1S ont été prélevés en sortie de filtre horizontal 1 et représentent l'ensemble zéolite + argile expansée. Le filtre horizontal 2 FH2S est composé à 100 % de charbon actif.

Le passage dans la zéolite du filtre horizontal 1 (point de prélèvement FH1i) ne modifie pas de façon significative les concentrations en métaux dissous de 16 éléments sur 22. Les concentrations en Pb et Rb dissous augmentent d'un facteur 1,5 à 4. En revanche, les concentrations dissoutes en Al, Ba, Cu et Sr diminuent de façon significative. Pour Cu, la diminution est de 15 à 30 % selon les campagnes ; et pour Al, elle est de 40 à 55 % seulement pour les campagnes C1 et C3. Les concentrations dissoutes en Ba et Sr diminuent plus fortement puisqu'elles perdent un facteur 2 à 5 pour Ba et un facteur 2 à 10 pour Sr sur toutes les campagnes.

Après l'argile expansée (point de prélèvement FH1S), les concentrations dissoutes en Ba, Cu, Rb, et Sr se stabilisent. La concentration en Pb dissous diminue légèrement mais reste supérieure à celle mesurée en entrée E2 d'un facteur 0,5 à 2. La concentration en Al dissous augmente jusqu'à atteindre un niveau de concentration comparable à celui mesuré dans l'entrée E2. Enfin, la concentration en Ni dissous augmente d'un facteur 7 entre les points E2 et FH1S pour la campagne C1, d'un facteur 4 pour la campagne C2 et d'un facteur 2 pour les campagnes C3 et C4 ; un relargage de l'argile expansée est suspecté en début de fonctionnement avec une stabilisation à partir de la campagne C3.

L'évolution des concentrations en métaux dissous entre E2 et le filtre horizontal 2 FH2S n'est pas significative pour 9 éléments sur 22. La concentration en Ba dissous augmente de 50 % environ après passage dans le filtre et les concentrations de tous les autres éléments (Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mo, Pb, Se, U et Zn) diminuent de façon significative (diminution de 20 à 90 % en fonction des campagnes et des métaux). Cette diminution de concentration peut s'expliquer par le fait que ces éléments sont facilement adsorbables et sont retenus dans le filtre par le charbon actif.

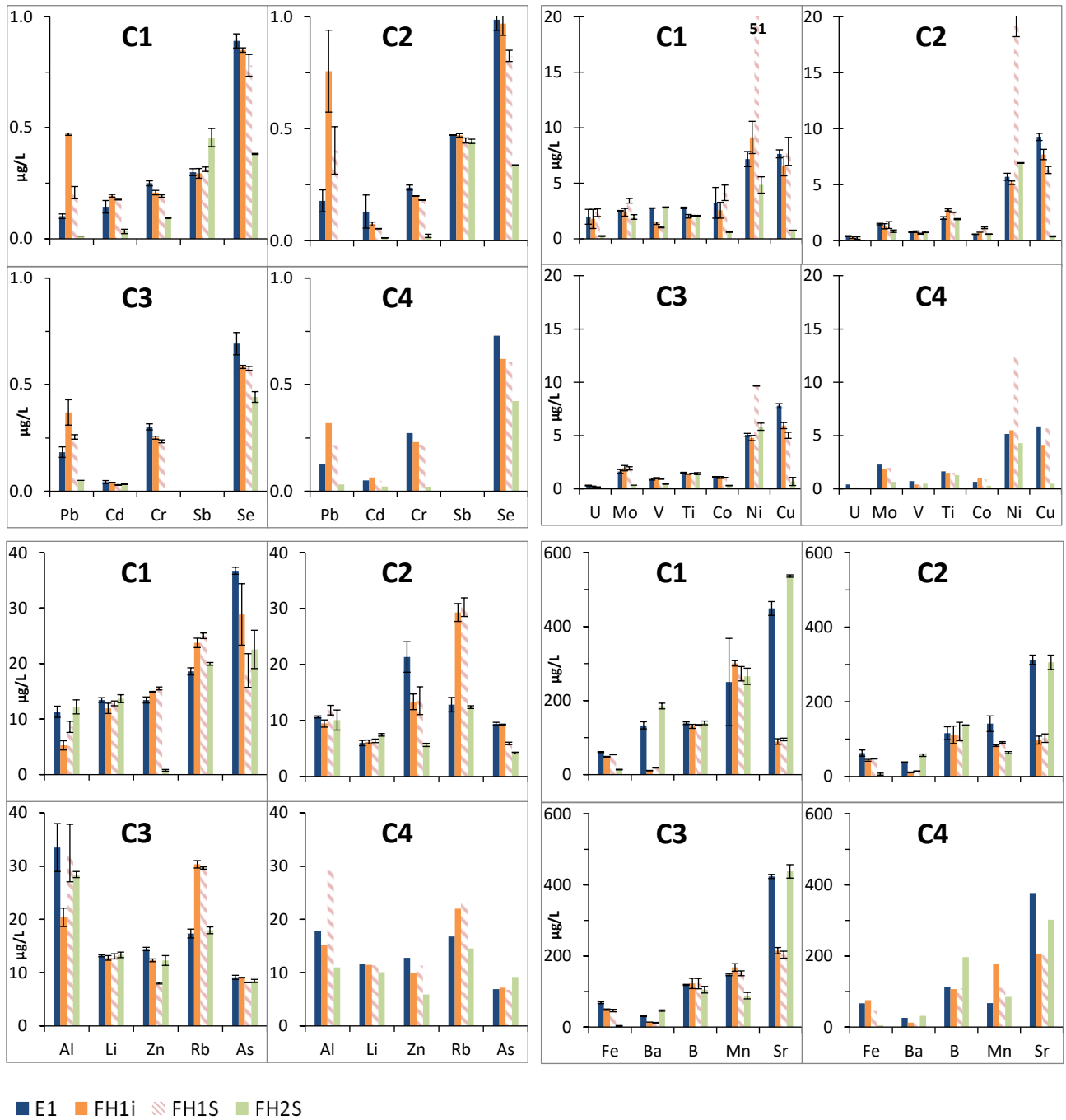


Figure 24 : Concentration moyenne en métaux dissous (µg/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée de ZRV (E1), de sortie de filtre horizontal avec matériaux adsorbants Autre 1 (FH1i et FH1S) et de filtre horizontal 2 Autre 2 (FH2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (moyenne ± écart moyen)

- Concentrations mesurées dans les eaux du sol :

Les eaux du sol de la ZRV ont été prélevées au moyen de bougies poreuses. La contamination ou l'adsorption des métaux dissous par ces bougies poreuses a été vérifiée au lancement des campagnes d'échantillonnage. Sur la totalité des métaux analysés, l'innocuité des bougies poreuses a pu être vérifiée pour 12 éléments qui ont été conservés pour l'étude de l'évolution des concentrations dissoutes dans les eaux du sol. Il s'agit de : As, B, Cd, Cr, Li, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti et U. Les autres éléments ne sont pas représentés.

Eau nitrifiée E1 :

Les Figure 25 et Figure 26 représentent les concentrations en métaux dissous mesurées dans l'eau d'entrée E1, dans les eaux du sol de la prairie 1 et du fossé 1.

Pour la campagne C1, le prélèvement des eaux du sol a été moyenné pour la prairie 1 et pour le fossé 1, les concentrations affichées sur les graphiques correspondent à cette concentration moyennée et sont identiques pour les 3 points de prélèvements. Lors de la campagne C3, le point F11 n'a pas été prélevé ; et enfin, pour la campagne C4, il n'y a que les points P13 et F13. Les autres résultats qui n'apparaissent pas sur les graphiques ne sont pas quantifiés.

Les évolutions de concentration en métaux dissous sont comparables entre les eaux du sol de la prairie 1 et celles du fossé 1.

Cette évolution est inférieure à l'incertitude analytique élargie pour la moitié des métaux présentés (B, Cr, Sb, Se, Sr et Ti) et n'est donc pas significative. En revanche, les concentrations dissoutes des 6 autres métaux présentés évoluent de manière significative entre l'eau d'entrée E1 et les différents prélèvements d'eau du sol. Les concentrations en Cd et U dissous augmentent très fortement avec un effet d'accumulation au fil des campagnes pour Cd en particulier. En effet, pour la campagne C1, la concentration en Cd dissous augmente d'un facteur compris entre 12 et 30, ce facteur est d'environ 50 pour la campagne C2, de 120 pour la campagne C3 et de 200 pour la campagne C4. La concentration dissoute en U augmente d'un facteur 4 à 7 pour la campagne C1, puis d'un facteur 30 à 50 pour les autres campagnes.

Dans l'eau d'entrée E1, la concentration moyenne dissoute mesurée en U est de 0,80 µg/L et peut atteindre 25 µg/L dans l'eau du sol. Pour Cd, la concentration dissoute moyenne en entrée est mesurée à 0,10 µg/L et peut atteindre 10,8 µg/L dans les eaux du sol.

A l'inverse, les concentrations en As, Li et Rb dissous diminuent entre l'eau d'entrée E1 et les eaux du sol. Cette diminution est variable et peut aller d'un facteur 2 à un facteur 30 selon les campagnes et les points de prélèvement.

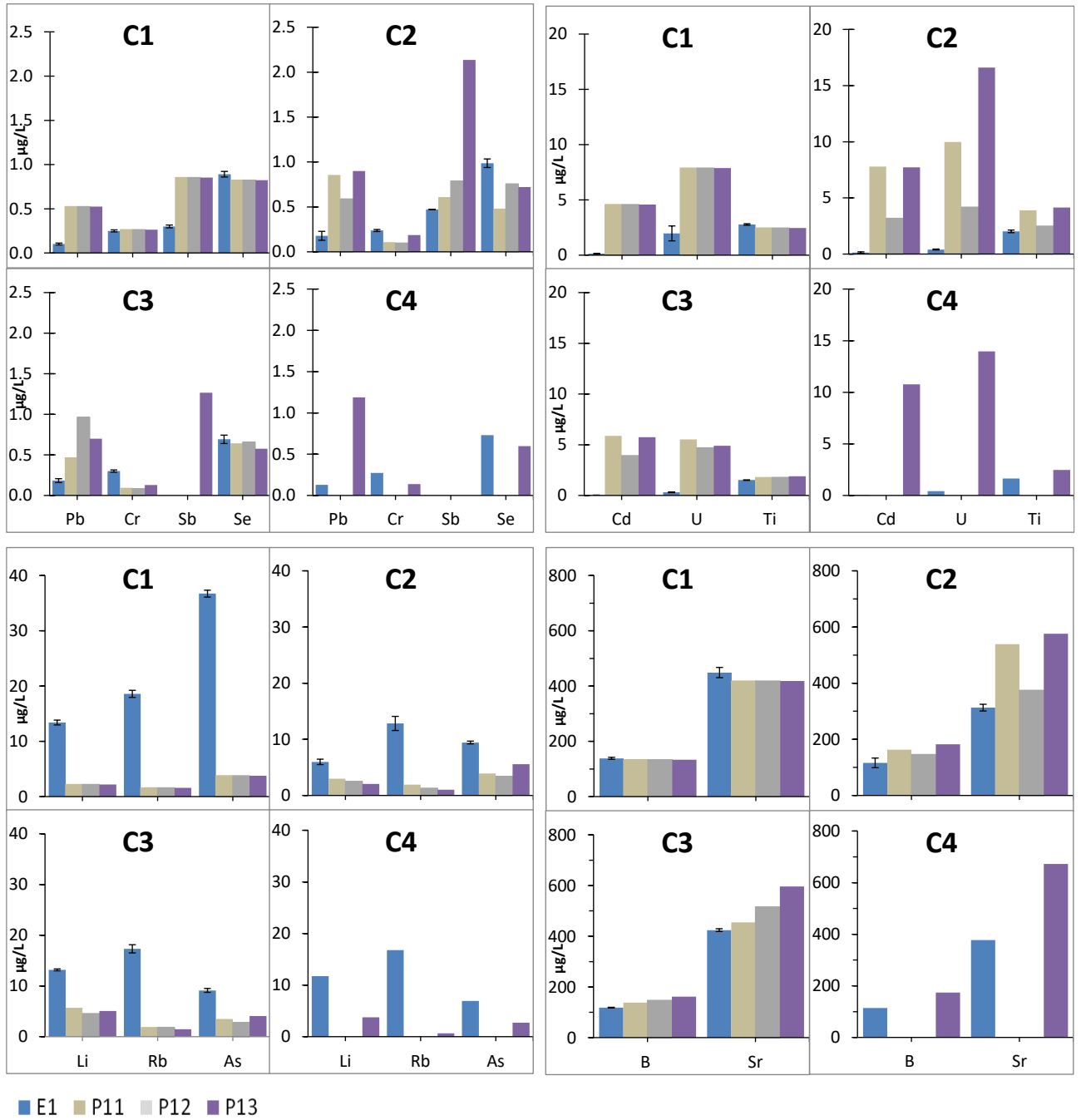


Figure 25 : Concentration moyenne en métaux dissous (µg/L) dans les échantillons d'eau d'entrée nitrifiée (E1) (moyenne ± écart moyen) et dans les eaux du sol de la Prairie 1 (P11, P12 et P13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

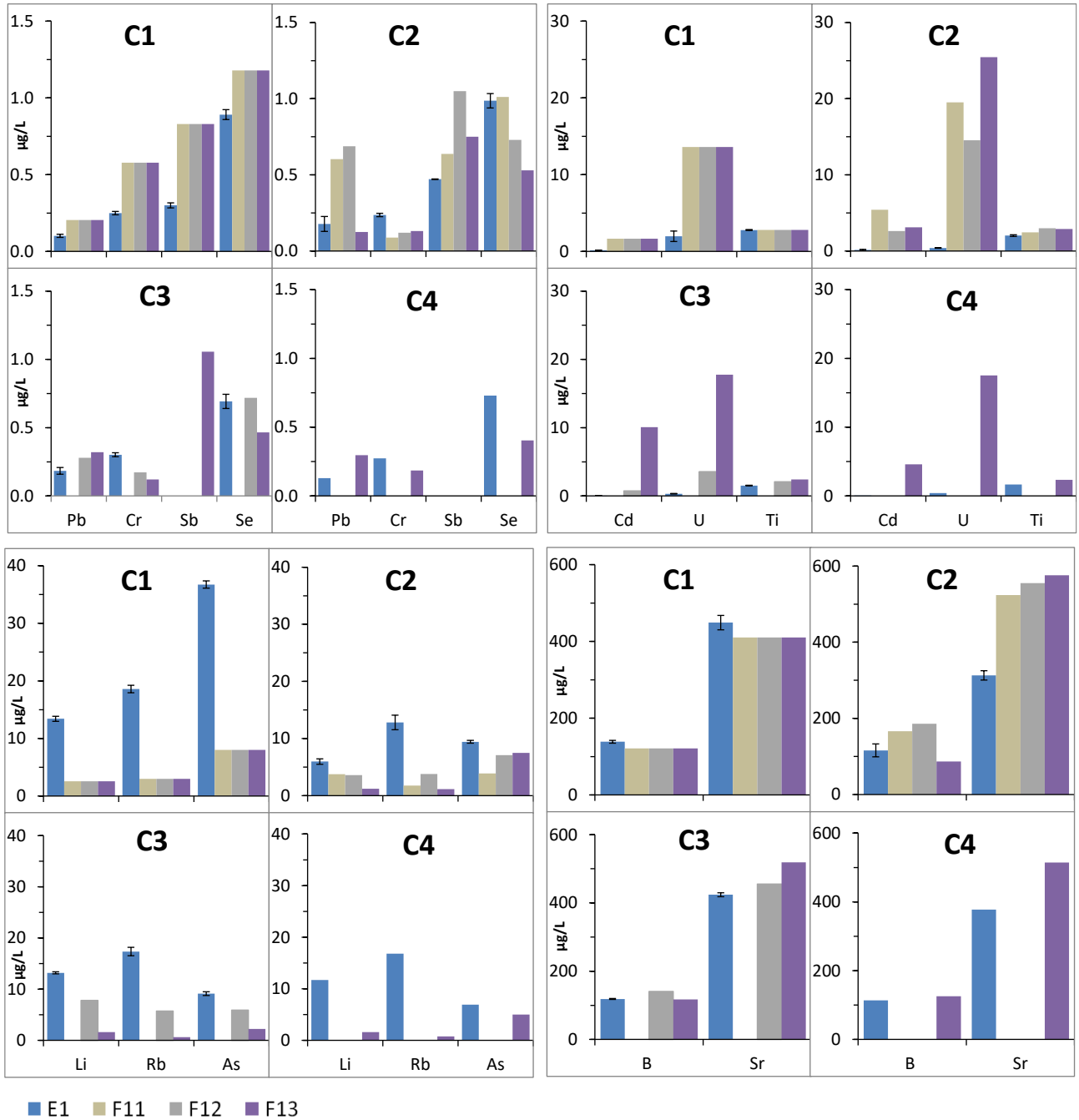


Figure 26 : Concentration moyenne en métaux dissous ($\mu\text{g/L}$) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée (E1) (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du Fossé 1 (F11, F12 et F13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

Eau non nitrifiée E2 :

Les concentrations dissoutes mesurées pour les métaux dans l'eau d'entrée E2 et les eaux du sol prélevées pour la prairie 2 et le fossé 2 sont présentées dans la Figure 27 et la Figure 28.

Pour la campagne C1, le prélèvement des eaux du sol a été moyenné pour la prairie 2 et pour le fossé 2, les concentrations affichées sur les graphiques correspondent à cette concentration moyennée et sont identiques pour les 3 points de prélèvements. Pour la campagne C3, les échantillons P21, P22 et F21 n'ont pas été prélevés. Pour la campagne C4, ce sont les échantillons P22, P23, F21 et F22 qui n'ont pas été prélevés. Les autres résultats qui n'apparaissent pas sur les graphiques ne sont pas quantifiés.

Le point de prélèvement F21 pour la campagne C2 donne des concentrations très élevées en Li, Rb et Sr qui sont difficilement explicables, et a été écarté de l'interprétation des résultats.

Les évolutions de concentration en métaux dissous sont comparables entre les eaux du sol de la prairie 2 et celles du fossé 2.

Les métaux pour lesquels une évolution significative est relevée sont les mêmes que dans la prairie 1 et le fossé 1. Les concentrations en Li et Rb diminuent d'un facteur 3 à 15 en fonction des points de prélèvement et des campagnes.

Les concentrations en Pb dissous augmentent d'un facteur 3 à 10, sauf dans le fossé 2 des campagnes C3 et C4 pour lequel la concentration diminue légèrement sans être toutefois significatif.

Les concentrations en Cd et U augmentent également mais de façon plus variable que pour les eaux du sol de la prairie 1 et du fossé 1. Pour U, l'augmentation est du même niveau que pour la prairie 1 et le fossé 1, c'est-à-dire que la concentration dissoute moyenne en E2 mesurée est de 0,97 µg/L et peut atteindre jusqu'à 28 µg/L, soit une évolution d'un facteur 30 environ.

Concernant Cd, la campagne C2 donne des résultats différents des 3 autres campagnes. Pour cette campagne, la concentration dissoute moyenne en entrée E2 est de 0,31 µg/L et n'évolue pas de manière significative dans les eaux du sol. Pour les autres campagnes, la concentration dissoute dans l'eau d'entrée E2 est au niveau de la limite de quantification (0,010 µg/L) et le maximum mesuré dans l'eau du sol est de 4,7 µg/L. La concentration moyenne dissoute augmente d'un facteur 25 à 300 en fonction des campagnes et des points de prélèvement sans qu'un effet d'accumulation ne soit relevé.

Enfin, la concentration en As dissous augmente dans l'eau du sol de la prairie 2 et du fossé 2. La concentration moyenne dissoute mesurée en entrée E2 est 10 fois plus faible qu'en entrée E1 : elle a été mesurée à environ 1,7 µg/L contre environ 17 µg/L pour E1. La concentration dissoute moyenne mesurée dans les eaux du sol de la prairie 2 et du fossé 2 est de 10 µg/L environ, alors qu'elle était de 4,6 µg/L environ en moyenne pour la prairie 1 et le fossé 1.

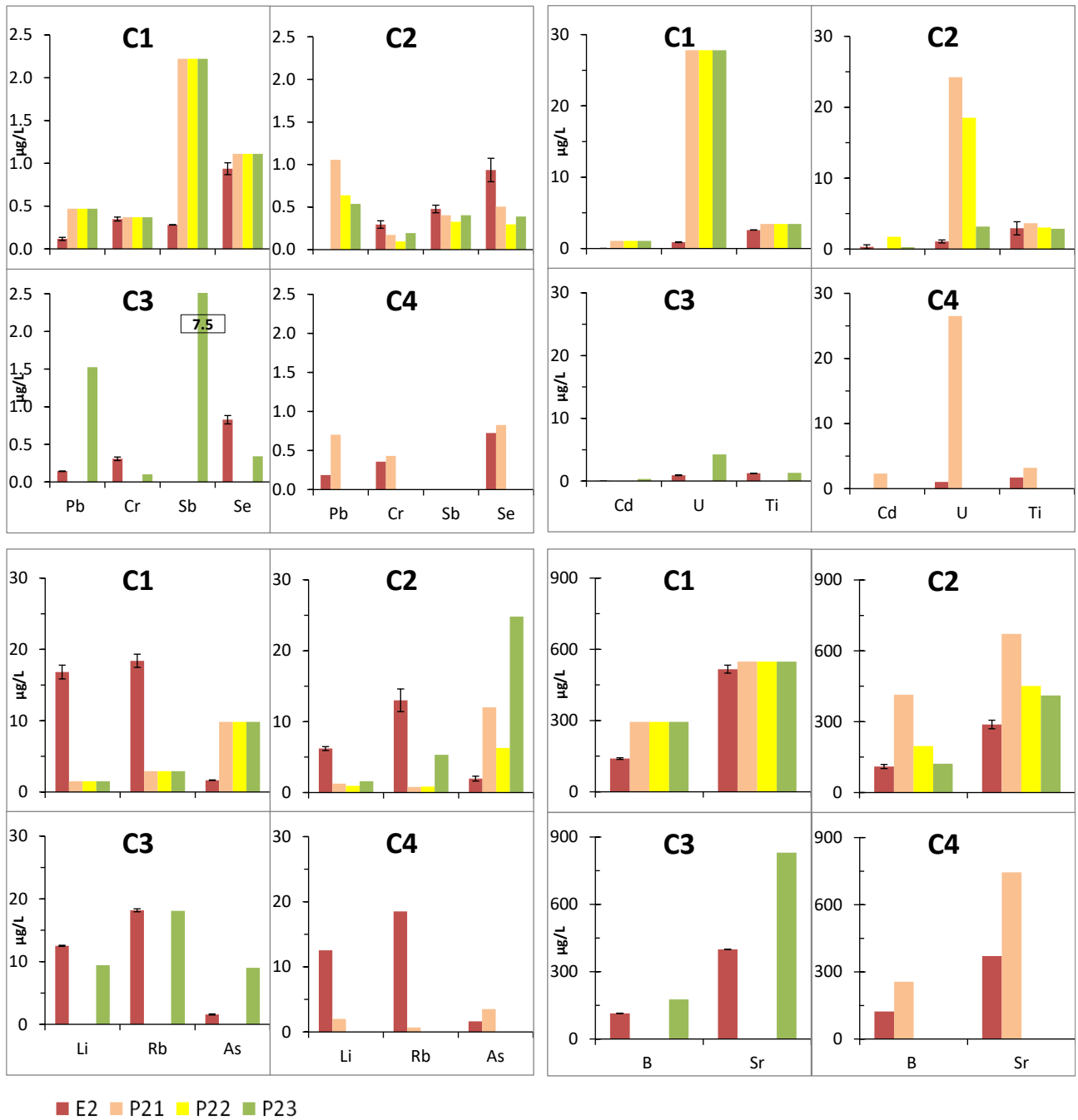


Figure 27 : Concentration moyenne en métaux dissous (µg/L) en entrée non-nitrifiée (E2) (moyenne ± écart moyen) et dans les eaux du sol de la Prairie 2 (P21, P22 et P23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

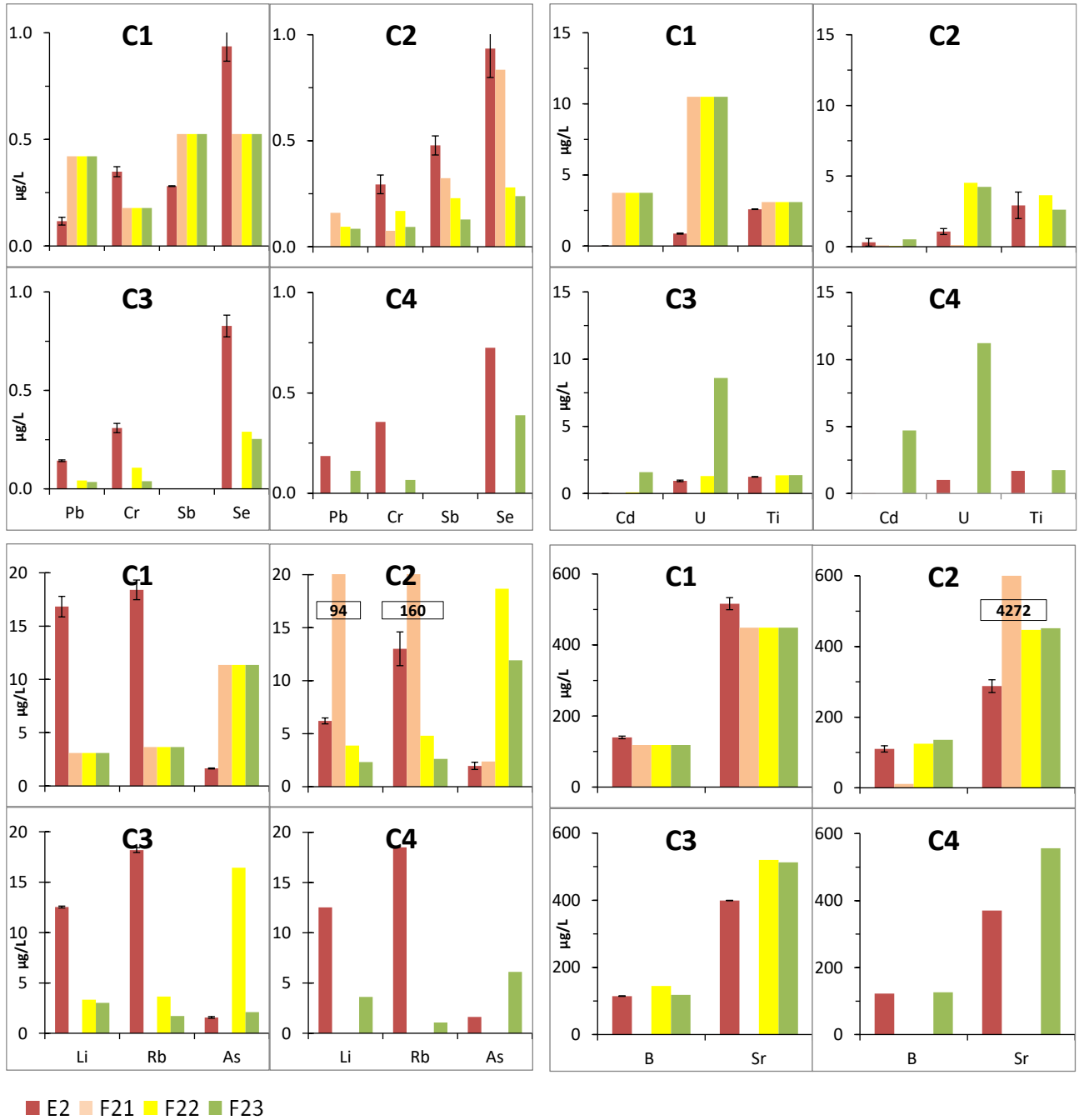


Figure 28 : Concentration moyenne en métaux dissous (µg/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée (E2) (moyenne ± écart moyen) et dans les eaux du sol du Fossé 2 (F21, F22 et F23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

L'évolution des concentrations de certains métaux dissous est donc comparable entre P1 et F1 ou entre P2 et F2, mais pas entre P1-F1 et P2-F2. Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'alimentation semblent modifier le comportement de certains métaux dissous dans le sol. L'étude de l'évolution des concentrations en Fe et Mn dissous qui sont fortement influencés par les conditions d'oxydo-réduction des eaux pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse. Les concentrations obtenues pour ces éléments ne sont pas exploitables car les résultats obtenus lors du test d'innocuité des bougies poreuses ne sont pas concluants.

VII.2.2 Concentrations en hormones

- Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2)

La Figure 29 représente les concentrations en ng/L en hormones dans les échantillons d'eau d'entrées de la file 1 (alimentée par de l'eau nitrifiée, et notée E1) et de la file 2 (alimentée par de l'eau non nitrifiée, notée E2).

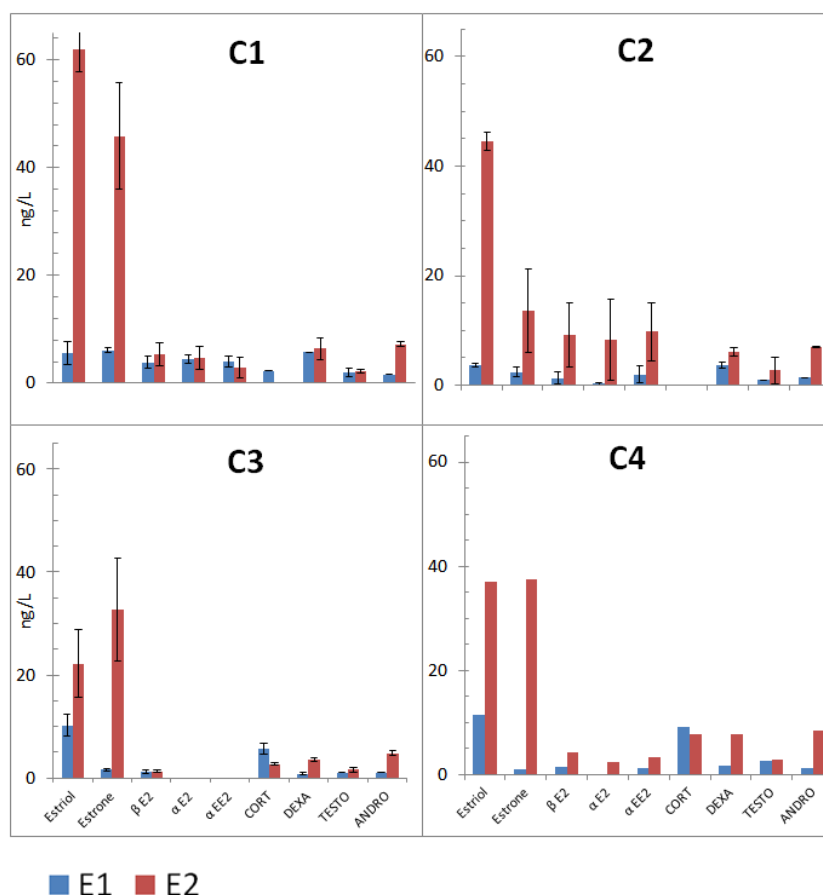


Figure 29 : Concentrations de neuf hormones dans les échantillons d'eau prélevés aux entrées 1 (E1) et 2 (E2) pour les 4 campagnes C1 à C4

Les niveaux de concentration pour la file eau non nitrifiée (en rouge sur le graphe) sont plus élevés de 50 % en moyenne que pour la file eau nitrifiée (en bleu sur le graphe). L'effluent E1 est issu d'un filtre planté de roseaux vertical nitrifiant, ce qui peut expliquer les niveaux de concentrations plus bas. En effet, l'azote produit certaines bactéries capables de dégrader les hormones et abaisser ainsi leurs concentrations.

Pour E1, les niveaux de concentration mesurées sont inférieurs à 15 ng/L et sont similaires à ceux observés dans les projets ECHIBIOTEB et MICROPOLIS. Pour E2, certaines concentrations sont élevées. Pour confirmer ces mesures, une analyse de l'eau traitée de la STEU de Fontaine sur Saône (station équipée du même procédé qu'à Bègles) a confirmé les concentrations élevées en estriol et estrone dans l'effluent d'une installation non-nitrifiante. A noter que l'estrone est le produit de dégradation de la beta estradiol et peut également provenir de l'androstenedione. Comme l'estriol, elle est produite naturellement par l'organisme.

La variabilité des concentrations sur 2 jours consécutifs (entre le jour 1 et le jour 2) est représentée par les barres d'erreur pour les campagnes C1, C2 et C3. Elle peut être considérée comme faible par comparaison à l'incertitude analytique d'environ 30 %. On observe que les profils de concentrations sont similaires d'une campagne sur l'autre.

Les concentrations en matières en suspension sont très faibles en entrée des ZRV, avec 2 mg/L pour E1 et 10 mg/L pour E2. La Figure 30 présente la fraction dissoute (moyenne \pm écart type) en entrée ZRV E1 et E2 pour les hormones quantifiées dans la phase dissoute et dans la phase particulaire.

Seules quelques une des hormones ont été quantifiées à la fois dans les fractions dissoute et particulaire de E2. Les autres hormones n'ont pas été quantifiées dans les matières en suspension de E2, et aucune hormone n'a été quantifiée dans les particules de E1.

Parmi les hormones quantifiées dans les matières en suspension de E2, on observe que la fraction dissoute représente la majeure partie de la concentration totale, avec des fractions dissoutes supérieures à 95% pour l'estriol, α - et β -estradiol. La fraction est d'environ 85% pour la testotérone, l'androstérone et la progestérone. En entrée des ZRV étudiées, les hormones sont donc présentes très majoritairement en phase dissoute, et la fraction particulaire sera négligée par la suite.

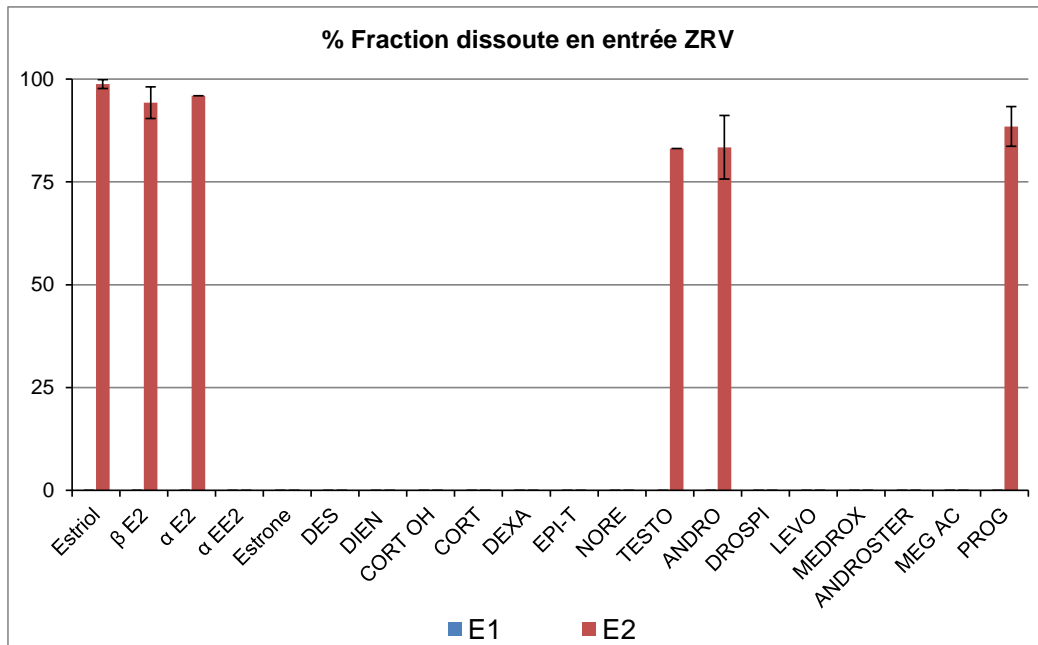


Figure 30 : Pourcentage de fraction dissoute (moyenne \pm écart type) en entrée ZRV E1 et E2 pour les hormones quantifiés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire

- Concentrations mesurées dans les sorties de ZRV : prairies et fossés

Les concentrations dans les eaux en entrée et sortie des procédés Prairie et Fossé sont représentées dans la Figure 31 pour la file eau nitrifiée et la Figure 32 pour la file eau non nitrifiée. Les résultats permettent d'évaluer des niveaux de concentrations en hormones dans ces systèmes et d'évaluer les variations de concentration entre l'entrée et la sortie de chaque procédé.

Eau nitrifiée E1 :

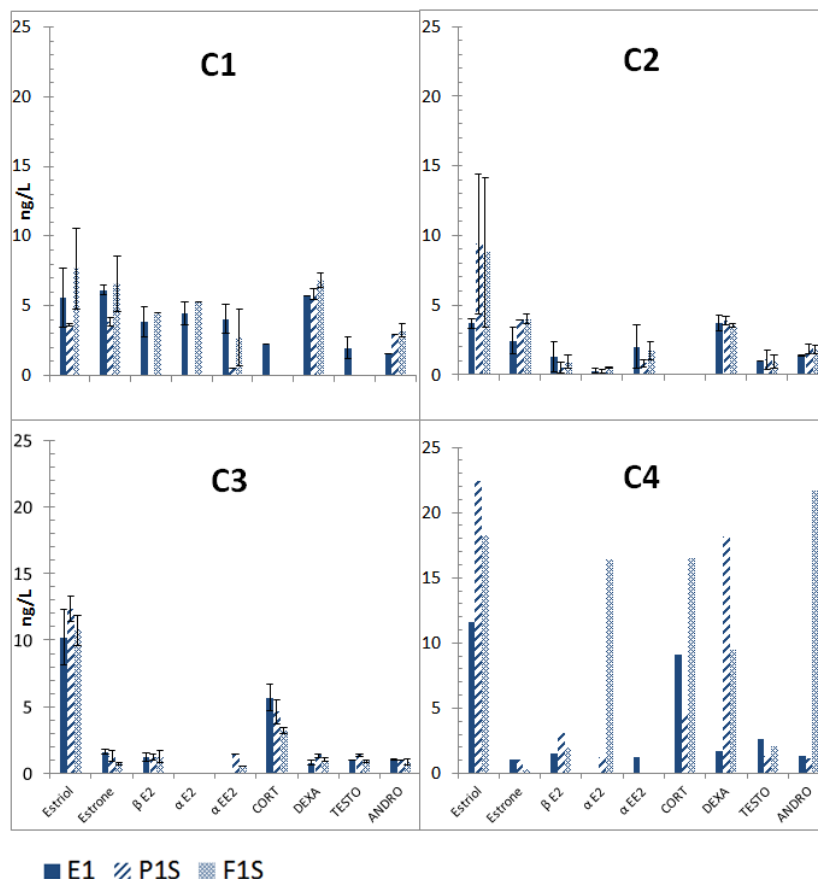


Figure 31 : Concentrations en ng/L de neuf hormones dans les échantillons d'eau prélevés à la sortie des ZRV prairie et fossé de la file eau nitrifiée pour les 4 campagnes C1 à C4

Pour la campagne C4 (septembre 2017), les concentrations mesurées sont légèrement supérieures à celles mesurées lors des 3 autres campagnes (il n'y a eu qu'un échantillon prélevé). De manière générale, il y a peu de différences de niveaux de concentration entre l'entrée et la sortie que ce soit pour le procédé prairie ou pour le procédé fossé. Il semble cependant que les concentrations sont plus élevées en sortie de ZRV qu'en entrée. Il peut y avoir plusieurs explications :

- l'estrone est un produit de dégradation de la bêta-estradiol et de l'androstènedione, il peut donc s'en former eu sein des ZRV, de manière différenciée selon le temps de séjour dans les ZRV (le temps de séjour de la prairie plus élevé que celui du fossé pourrait expliquer les concentrations plus importantes en sortie de prairie par rapport au fossé)
- les concentrations mesurées sont faibles (< 20 ng/L), la variabilité est donc plus visible
- un apport éventuel à partir de la phase solide (désorption)

Eau non nitrifiée E2 :

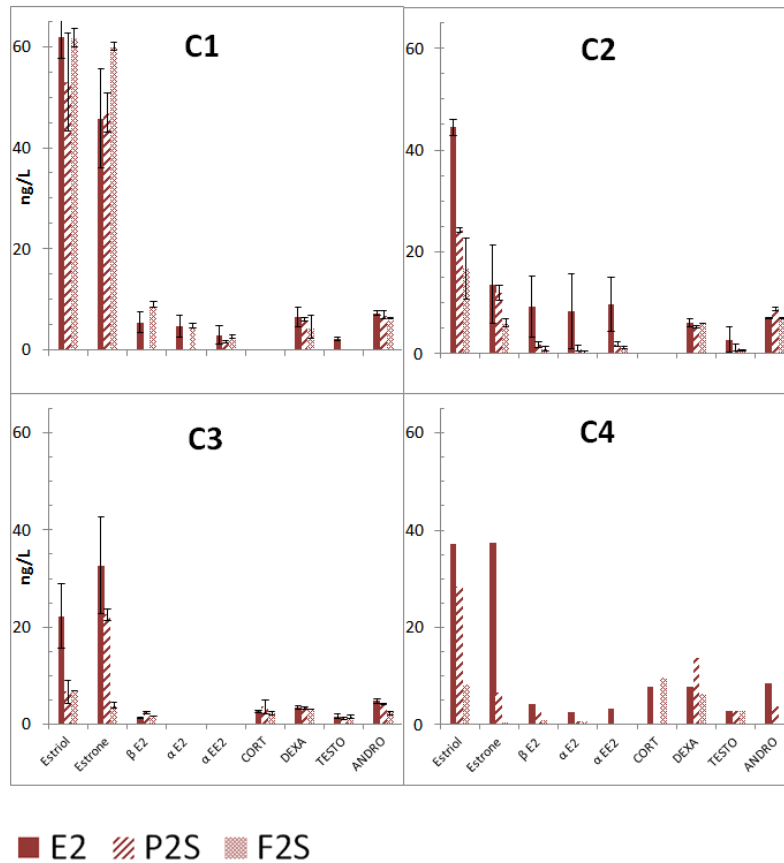


Figure 32 : Concentrations en ng/L de neuf hormones dans les échantillons d'eau prélevés à la sortie des ZRV prairie et fossé de la file eau non nitrifiée pour les 4 campagnes C1 à C4

Contrairement aux résultats obtenus pour la file eau nitrifiée, pour la file eau non-nitrifiée, on observe une diminution de 30 à 50% des concentrations entre l'entrée et la sortie des différentes ZRV. Pour l'estriol et l'estrone, la diminution de concentrations semble plus faible pour le fossé que pour la prairie.

- Concentrations mesurées dans les sorties de ZRV : type Autres, filtres horizontaux garnis de matériaux adsorbants

Pour la majorité des hormones, on observe une diminution des concentrations à la sortie des ZRV de type autres (Figure 33). L'argile expansée diminue les concentrations issues du filtre zéolite (concentrations représentées en rose hachuré plus faibles que celles en orange). Le charbon actif (en vert sur le graphique) est le plus efficace. Cependant, lors de la campagne C4, les concentrations

en sortie semblent un peu plus élevées, **suggérant une saturation des sites d'adsorption des matériaux adsorbants.**

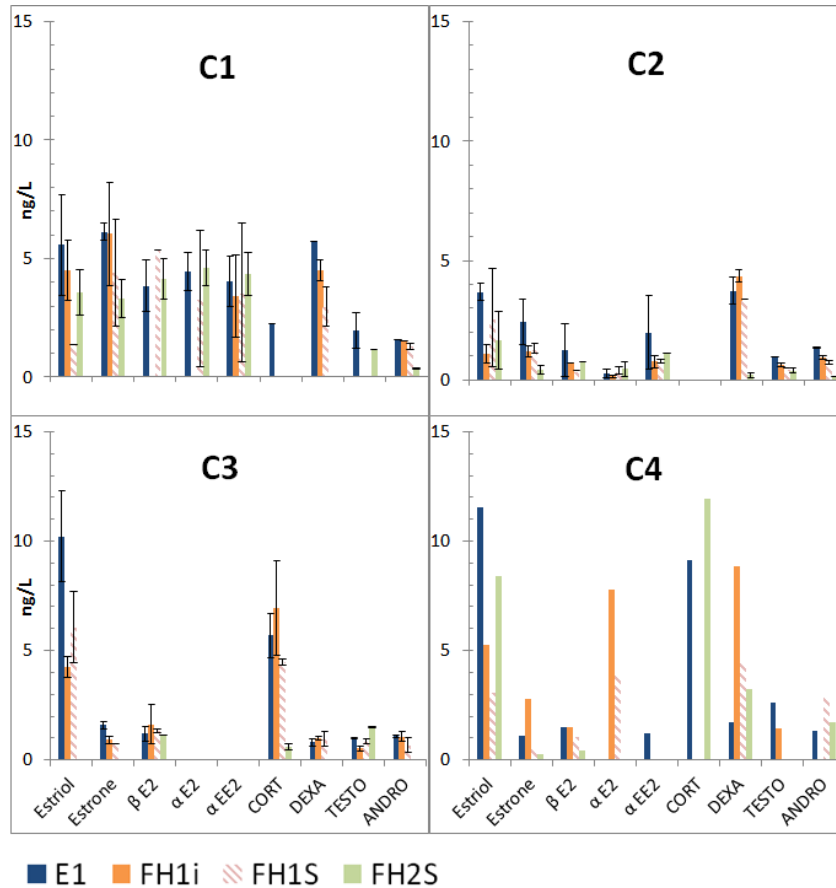


Figure 33 : Concentrations en ng/L de neuf hormones dans les échantillons d'eau prélevés à la sortie des ZRV filtres horizontaux de la file eau nitrifiée pour les 4 campagnes C1 à C4

- Concentrations mesurées dans les eaux du sol :

Les Figure 34 et Figure 35 présentent les concentrations en hormones dans les échantillons d'eau du sol des fossés et des prairies. Pour la campagne C1, les trois échantillons ont été regroupés en un seul pool, c'est pourquoi il n'y a qu'une valeur représentée sous forme de moyenne. Pour C2, les trois échantillons ont été prélevés et analysés. Pour les campagnes C3 et C4, seul l'échantillon du dernier tronçon a été analysé. On observe que les concentrations retrouvées dans les eaux du sol sont faibles et **quasiment toutes inférieures à celles retrouvées dans les entrées**. La diminution atteint 70% voire 90%. Les évolutions sont similaires pour les fossés et prairies, quel que soit le type d'eau apporté en surface de ZRV. **Ces résultats permettent de vérifier que les sols ne contaminent pas en hormones l'eau appliquée.**

Prairie 1

Fossé 1

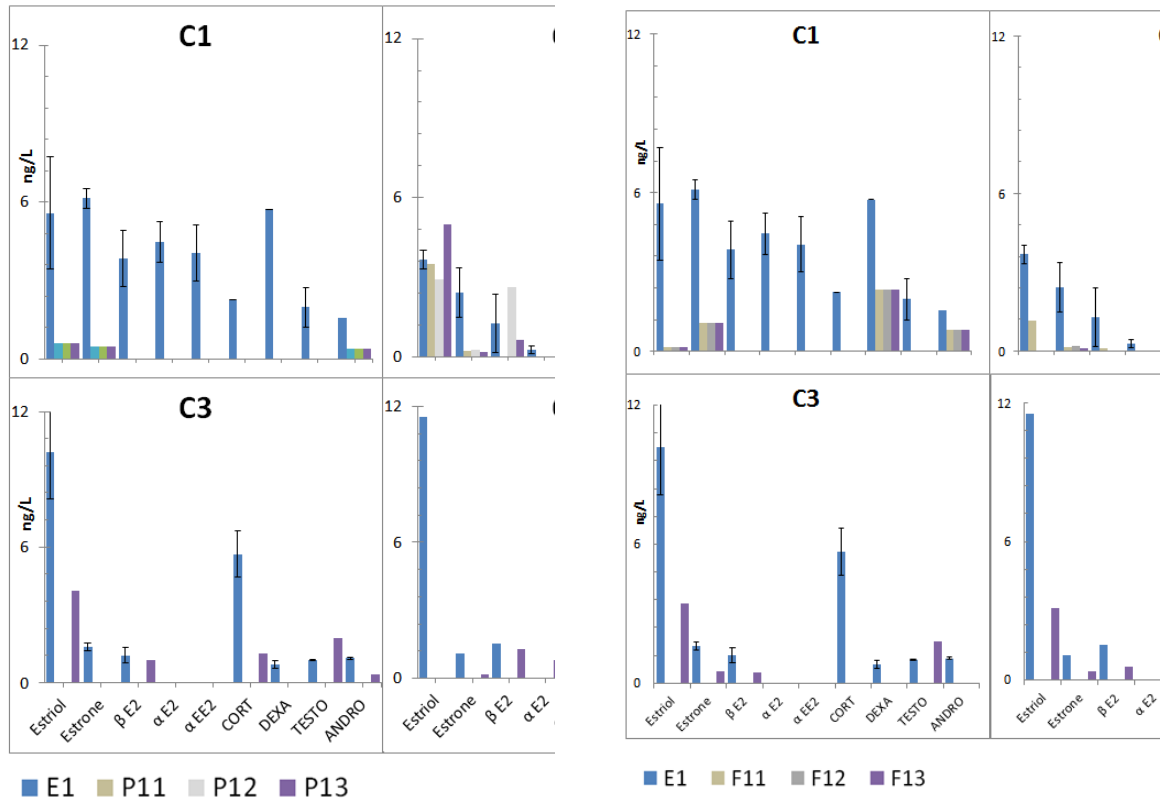


Figure 34 : Concentrations en ng/L de neuf hormones dans les échantillons d'eau du sol de la file eau nitrifiée pour les 4 campagnes C1 à C4

Prairie 2

Fossé 2

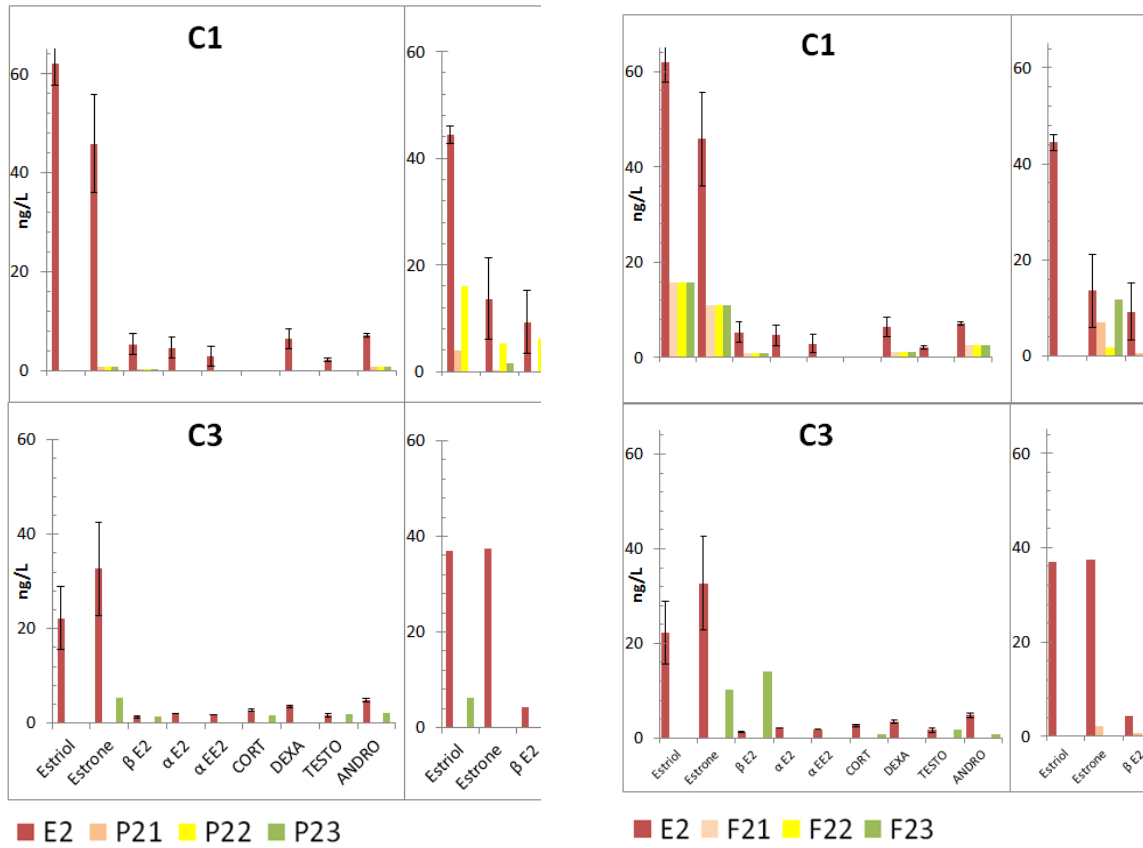


Figure 35 : Concentrations en ng/L de neuf hormones dans les échantillons d'eau du sol de la file eau non nitrifiée pour les 4 campagnes C1 à C4

- Conclusion

Les concentrations en hormones mesurées pour la file eau non nitrifiée ont été supérieures de 50% en moyenne à celles mesurées pour la file eau nitrifiée issue d'un filtre planté de roseaux vertical nitrifiant. Les profils de concentrations sont similaires d'une campagne sur l'autre. La fraction dissoute représente la quasi-totalité de chaque concentration totale en hormones.

Pour les ZRV alimentées avec l'eau nitrifiée, les concentrations en hormones sont similaires entre l'entrée et la sortie des ZRV, sauf pour l'estrone qui est un produit de dégradation de la bêta-estradiol et de l'androstènedione. Pour les ZRV alimentées avec l'eau non-nitrifiée, nous avons observé une diminution de 30 à 50% des concentrations entre l'entrée et la sortie des différentes ZRV. Les concentrations en hormones mesurées dans les eaux du sol sont faibles et inférieures à celles retrouvées dans les eaux de surface. La diminution de concentrations atteint 70% voire 90%. Les évolutions sont similaires pour les fossés et prairies, quel que soit le type d'eau apporté en surface de ZRV.

Concernant les matériaux adsorbants, l'argile expansée a diminué les concentrations issues du filtre zéolite, et le charbon actif est le plus efficace des filtres horizontaux à matériaux adsorbants.

VII.2.3 Concentrations en alkyphénols (AKP)

- Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2)

Parmi les 6 alkyphénols (AKP) analysés, 4 ont toujours été quantifiés dans la phase dissoute des 2 entrées de ZRV (4-ter BP, 4-ter OP, 4NP, NP1EC). NP1EO et NP2EO ont été quantifiés dans tous les échantillons de E2, mais dans seulement 70% des échantillons de E1. La Figure 19 présente la fréquence de quantification des alkyphénols en phase dissoute pour E1 et E2.

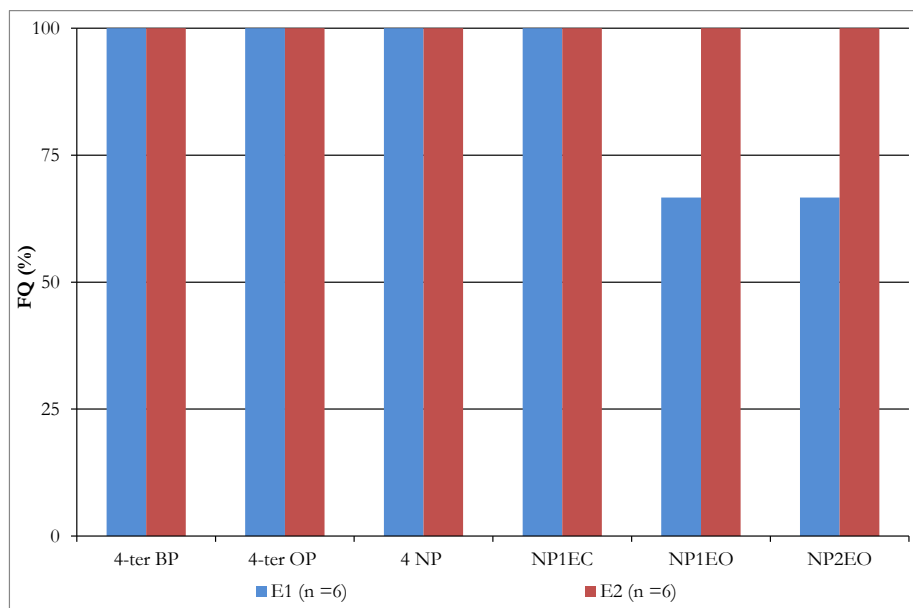


Figure 36 : Fréquence de quantification des AKP dans la phase dissoute en entrée E1 (eau nitrifiée) et E2 (eau non nitrifiée) de ZRV

Les alkylphénols ont été analysés en phase dissoute et particulaire dans les entrées de E1 et E2 pour les campagnes C1, C2 et C3. Pour la campagne C4, l'analyse n'a été réalisée que sur la phase dissoute. Le pourcentage de fraction dissoute (f_{diss}) a été calculé dans les eaux d'entrée ZRV E1 et E2 lorsque la concentration a été quantifiée dans la phase dissoute et dans la phase particulaire. La Figure 20 représente ce pourcentage de fraction dissoute moyen calculé pour 6 AKP pour E2, et pour 5 AKP pour E1 (4-ter BP non quantifié dans les particules de E1). Les 6 AKP sont présents à plus de 90 % en phase dissoute pour E2 et à plus de 80% pour 4-t-OP, 4-NP, NP1EC et plus de 55% pour NP1EO et NP2EO pour E1. En raison de la faible concentration en particules dans E1, la variabilité de la répartition dissous particulaire est assez élevée pour certains AKP (4-t-OP, NP1EO, NP2EO).

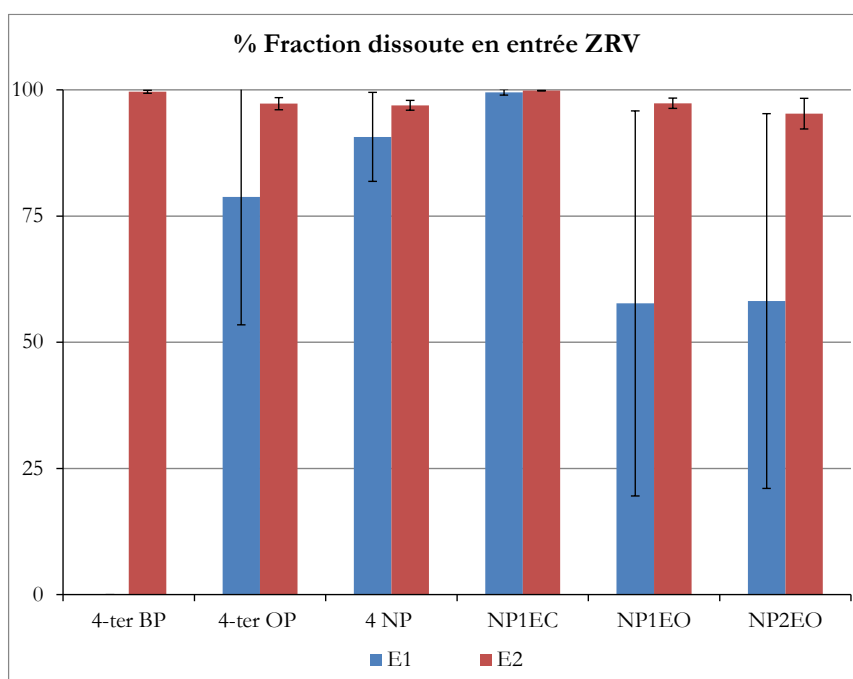


Figure 37 : Pourcentage de fraction dissoute (moyenne \pm écart type) en entrée ZRV E1 et E2 pour les 6 AKP quantifiés dans la phase dissoute et dans la phase particulaire

La Figure 21 représente les concentrations moyennes en alkylphénols en phase dissoute obtenues dans les entrées E1 et E2 de ZRV lors des 4 campagnes d'échantillonnage. Le NP1EC, produit de dégradation des alkylphénols, a eu le niveau de concentration le plus élevé, de niveau variable selon les campagnes (200 à 1300 ng/L pour E1, et 500 à 1000 ng/L pour E2). Le 4-NP a atteint des niveaux de concentrations compris entre 80 et 150 ng/L pour E1 et 200 à 250 ng/L pour E2. Les autres AKP ont eu des niveaux de concentrations <100 ng/L pour le 4-t-BP, 4-t-OP ainsi que les éthoxylates (NP1EO, NP2EO). Les concentrations ont été 2 à 3 fois plus élevées dans E2 par comparaison à E1, ceci en raison du traitement par filtre planté de roseaux situé en amont.

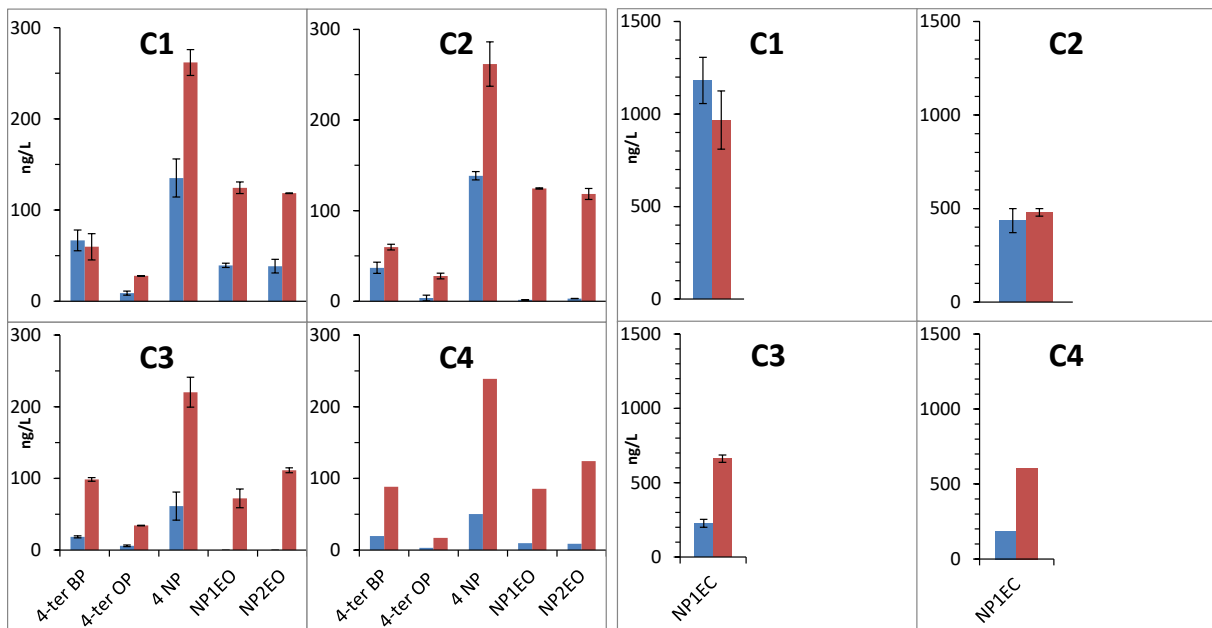


Figure 38 : Concentration moyenne en alkylphénols en phase dissoute (ng/L) en entrées E1 et E2 de ZRV pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

La variation journalière des concentrations en phase dissoute est inférieure à 30% dans les eaux d'entrée E2 pour chaque campagne C1, C2 et C3. Elle est inférieure à 50 % dans les eaux d'entrée E1 pour chaque campagne, excepté pour 4-ter-OP. Cette plus forte variation peut s'expliquer du fait que les concentrations dissoutes sont proches de la limite de quantification.

Entre les 4 campagnes d'échantillonnage, la variation obtenue entre les concentrations dissoutes reste inférieure à 50 % pour 6 AKP dans E2, et pour un seul AKP dans E1 (4 NP) comme le montre le Tableau 12. La variation est comprise entre 58 et 108% pour 4-ter OP, 4-ter-BP, NP1EC, NP2EO et NP1EO. Ces plus fortes variations s'expliquent par des concentrations qui se trouvent dans la gamme LQ et 5*LQ, sauf pour le 4-NP1EC.

Tableau 13 : Concentrations moyennes en alkylphénols en phase dissoute en entrée ZRV E1 et E2 et variations (différence relative RSD) entre les 4 campagnes d'échantillonnage. (jaune : différence relative RSD > 50 % ; classement par RSD croissant)

	E1 - Variations C1, C2, C3, C4				E2 - Variations C1, C2, C3, C4		
	Moyenne	Ecart type	RSD (%)		Moyenne	Ecart type	RSD (%)
4 NP	102,9	45,6	44,3	NP2EO	116,4	6,1	5,2
4-ter OP	5,7	3,4	58,8	4 NP	257,6	39,4	15,3
4-ter BP	37,7	22,7	60,2	NP1EO	90,7	24,9	27,4
NP1EC	553,4	448,0	81,0	4-ter OP	25,5	7,7	30,1
NP2EO	18,3	19,3	105,1	4-ter BP	72,9	23,0	31,6
NP1EO	18	19,6	107,9	NP1EC	689,1	224,8	32,6

- Concentrations mesurées dans les sorties des ZRV prairies et fossés (eau de surface)

ZRV alimentée par l'eau nitrifiée E1 : Prairie 1 et Fossé 1

Les concentrations en alkylphénols en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée nitrifiée (E1), et dans les sorties de la prairie 1 (P1S) et du fossé 1 (F1S) sont représentées dans la Figure 22.

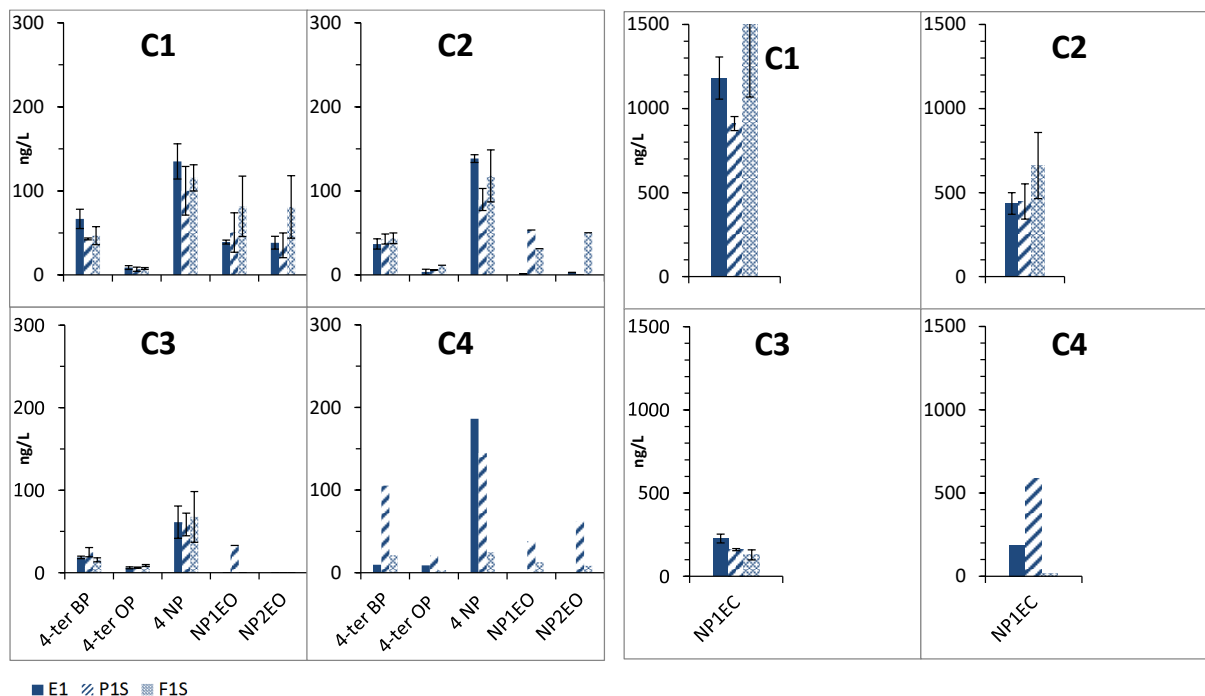


Figure 39 : Concentration moyenne en alkylphénols dans la phase dissoute (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée de ZRV (E1), et d'eau de sortie des ZRV prairie 1 (P1S) et fossé 1 (F1S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

On observe de faibles modifications des concentrations en 4-t-BP et 4-t-OP entre E1 d'une part, et P1S et F1S d'autre part. En revanche, les concentrations en 4-NP (pour toutes les campagnes), NP1EO, NP2EO, et NP1EC sont modifiées au passage dans la Prairie 1 et le Fossé 1. Les concentrations en 4-NP diminuent de 30 à 50% entre E1 d'une part, et P1S et F1S d'autre part (campagnes C1, C2 et C4). Ces diminutions de concentrations sont similaires pour la Prairie 1 et le Fossé 1 lors des campagnes C1, C2 et C3, mais la diminution est plus forte pour le Fossé 1 comparée à la Prairie 1 lors de la campagne C4. A l'opposé, les concentrations en NP1EO et NP2EO sont plus élevées en P1S et en F1S qu'en E1 pour les campagnes C1, C2 et C4. NP1EC est plus élevé en F1S qu'en E1 pour les campagnes C1 et C2 ; elle est plus élevée en P1S qu'en E1 pour la campagne C4.

ZRV alimentée par l'eau non-nitrifiée E2 : Prairie 2 et Fossé 2

Les concentrations en alkylphénols en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée non-nitrifiée (E2), et dans les sorties de la prairie 2 (P2S) et du fossé 2 (F2S) sont représentées dans la Figure 23.

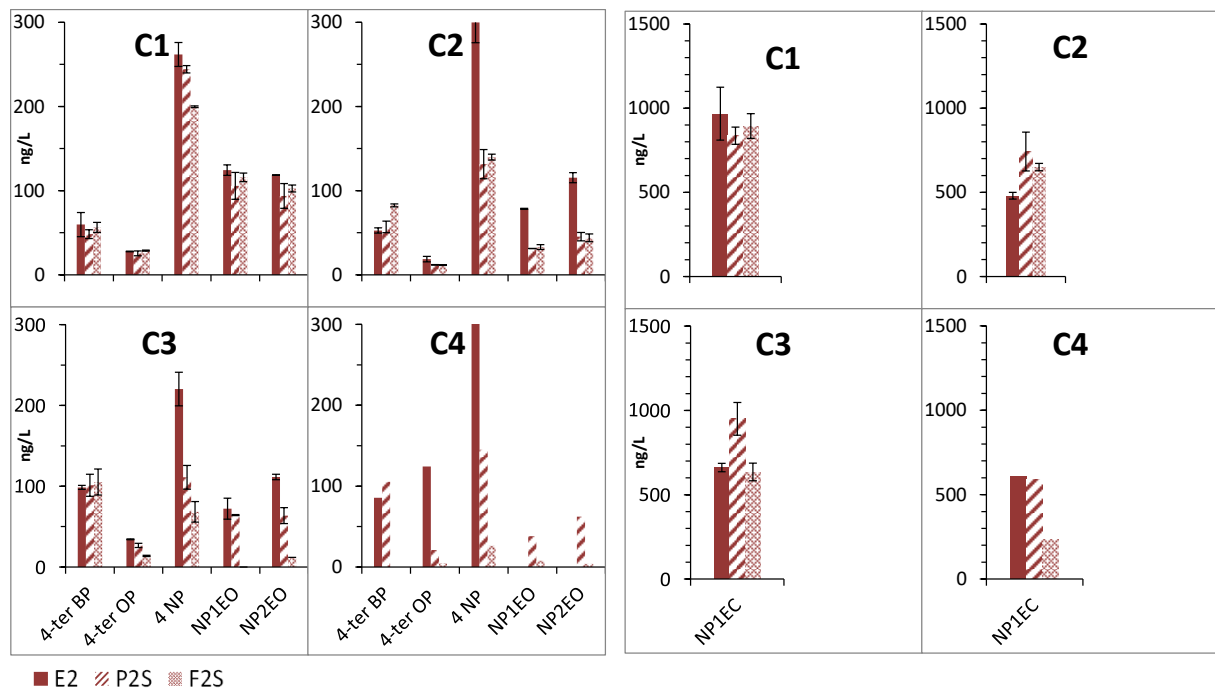


Figure 40 : Concentration moyenne en alkylphénols dans la phase dissoute (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV non-nitrifiée (E2), et d'eau de sortie des ZRV prairie 2 (P2S) et fossé F2 (F2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

On observe de faibles évolutions des concentrations en 4-t-BP et 4-t-OP entre les 3 points d'échantillonnage de surface des ZRV alimentée par l'eau non-nitrifiée. Les concentrations en 4-NP diminuent de 30 à 70% entre E2 d'une part, et P2S et F2S d'autre part (campagnes C1 à C4), avec une plus forte diminution pour le Fossé 2 comparée à la Prairie 2 lors des campagnes C3 et C4. Les concentrations en NP1EO et NP2EO sont stables en C1, mais diminuent en C2 et C3, avec également une plus forte diminution pour le Fossé 2 comparée à la Prairie 2 (C3) et augmentent en C4. A contrario, les concentrations en NP1EC sont stables en C1 mais augmente en sortie de la Prairie 2 pour les campagnes C2 et C3.

- Concentrations mesurées dans les sorties de ZRV : filtres horizontaux avec adsorbants

La Figure 24 représente les concentrations en alkylphénols en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée nitrifiée E1, au point intermédiaire (FH1i) et en sortie du filtre horizontal 1 (FH1S) ou en sortie du filtre horizontal 2 (FH2S).

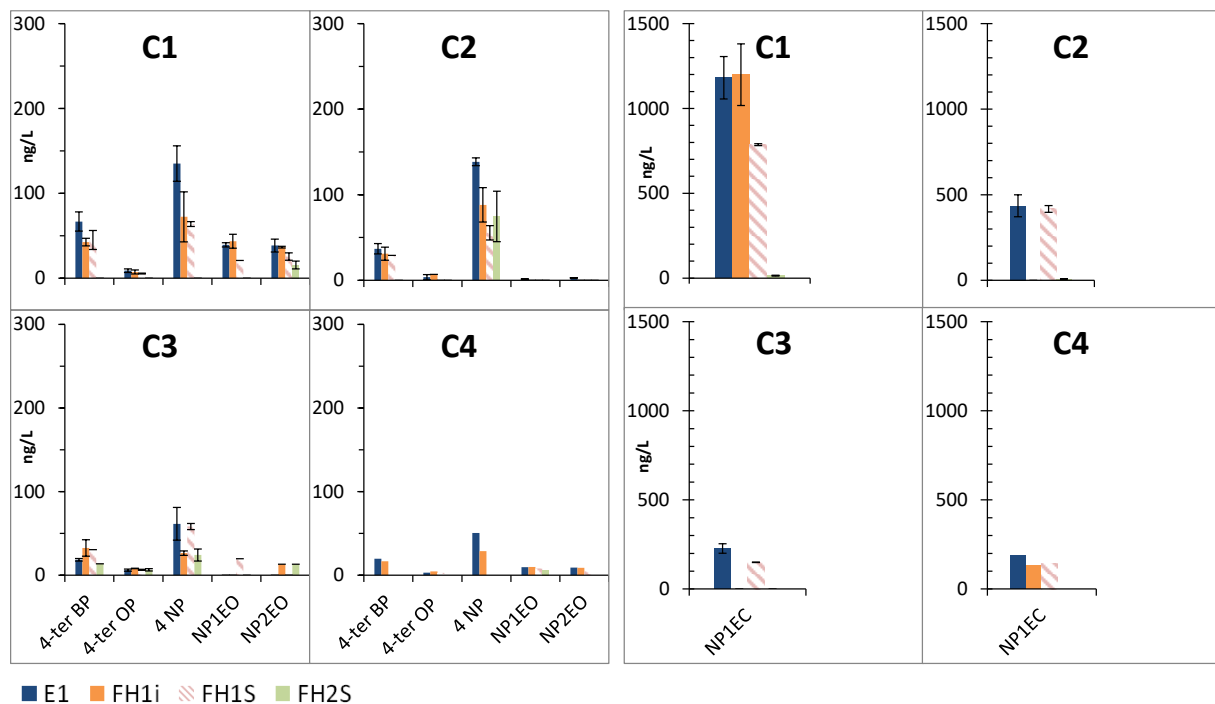


Figure 41 : Concentration moyenne en alkylphénols dans la phase dissoute (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV nitrifiée (E1), au point intermédiaire (FH1i) et en sortie (FH1S) du filtre horizontal 1 et en sortie du filtre horizontal 2 (FH2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

Le filtre horizontal 1 est composé de zéolite dans sa première moitié puis d'argile expansée. Les échantillons FH1i ont été prélevés après la zéolite et représentent donc l'efficacité de ce matériau seul. Les échantillons FH1S ont été prélevés en sortie de filtre horizontal 1 et représentent

l'ensemble zéolite + argile expansée. Le filtre horizontal 2 FH2S est composé de charbon actif en grain.

Le passage de l'eau E1 dans les filtres horizontaux garnis de matériaux adsorbants réduit les concentrations des alkylphénols avec une influence différente selon les molécules. Lors des 4 campagnes, la concentration en 4-NP est réduite par la zéolite (30 à 50%), mais l'argile expansée ne semble pas réduire plus les concentrations en 4-NP. Les concentrations en 4-t-BP et 4-t-OP ne semblent pas diminuer au passage dans les filtres horizontaux de zéolite et d'argile expansée. En revanche, les concentrations en NP1EO et NP2EO ont diminué au passage dans les filtres horizontaux de zéolite et d'argile expansée lors de la campagne C1. Les concentrations sont très faibles lors des 3 autres campagnes pour mesurer une différence. Les concentrations en NP1EC restent constantes au passage dans l'argile expansée, mais diminuent au passage dans la zéolite. On remarque que les concentrations en 4-NP et NP1EC en sortie du filtre horizontal avec matériaux adsorbants zéolite+argile sont plus faibles que celles mesurées en sortie de la Prairie 1 et du Fossé 1. Les concentrations en éthoxylates diminuent en sortie de FH1 contrairement aux sorties de Prairie 1 et Fossé 1.

Le filtre à charbon actif à réduit de manière importante les concentrations pour tous les alkylphénols, ceci lors des 4 campagnes d'échantillonnage. La diminution de concentration est élevée pour le NP1EC (>90%), et les concentrations dans la sortie de F2 sont inférieures à 15 ng/L (voire non quantifié en C3 et C4). Les diminutions de concentrations sont toujours supérieures à 50% pour les autres AKP. Hors 4-NP, les concentrations de F2S sont inférieures à celles de la sortie de FH1 (FH1S), et donc inférieures à celle de la sortie de la Prairie 1 (P1S) et du Fossé 1 (F1S). Les concentrations en sortie de FH1 et FH2 sont assez comparables (sauf en C4).

- Concentrations mesurées dans les eaux du sol des ZRV prairie et fossé

Les eaux du sol de la ZRV ont été prélevées au moyen de bougies poreuses. L'innocuité des bougies poreuses a pu être vérifiée pour 4-t-BP et NP1EC, et dans une certaine mesure pour NP1EO et NP2EO, mais un risque important de contamination pour 4-t-OP et 4-NP avait été mis en évidence (cf. Annexe 3). Toutefois, les résultats obtenus lors des campagnes C1 à C4 n'ont pas montré d'augmentation des concentrations en 4-t-OP et 4-NP dans les eaux de sol. Nous en avons déduit que le test mené au laboratoire, avec des bougies neuves, pouvait être sécuritaire par rapport aux conditions rencontrées sur le site de Bègles. En conséquence, nous avons conservé les 6 AKP dans la suite de l'interprétation.

Lors de la campagne C1, les prélèvements issus de chacune des 3 bougies poreuses de chaque pilote ont été mélangés pour former un seul échantillon par pilote. Pour C1, les concentrations affichées sur les graphiques présentés ci-dessous correspondent à cette concentration moyennée et sont identiques pour les 3 points de prélèvements. Lors des campagnes C3 et C4, les échantillons des bougies n'ont pas tous été analysés (ex. F11, P21, P22 et F21 ; P22, P23, F21 et F22), principalement en raison d'une suspicion d'écoulements préférentiels sur ces bougies. Ces échantillons n'ont donc pas été représentés sur les graphiques. Les autres résultats qui n'apparaissent pas sur les graphiques ne sont pas quantifiés.

Les Figure 25 et Figure 26 représentent les concentrations en alkylphénols en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée E1, et dans les eaux du sol des ZRV Prairie 1 et Fossé 1. Les Figure 27 et la Figure 28 présentent le même type d'information dans l'eau d'entrée E2, et dans les eaux du sol des ZRV Prairie 2 et Fossé 2.

On observe que les concentrations en alkylphénols mesurées dans les eaux du sol sont faibles et toutes inférieures à celles mesurées retrouvées dans les entrées. Il en résulte **que les sols et les bougies poreuses ne contaminent pas en alkylphénols l'eau qui y percole.**

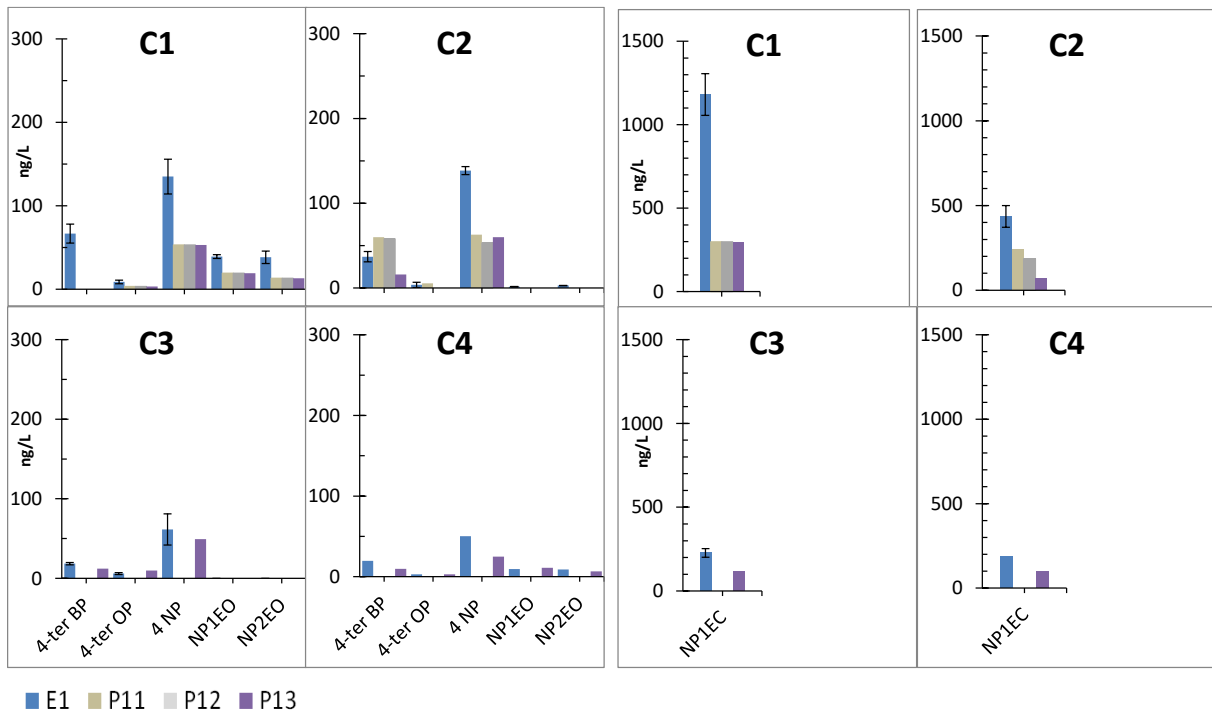


Figure 42 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 1 (P11, P12 et P13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

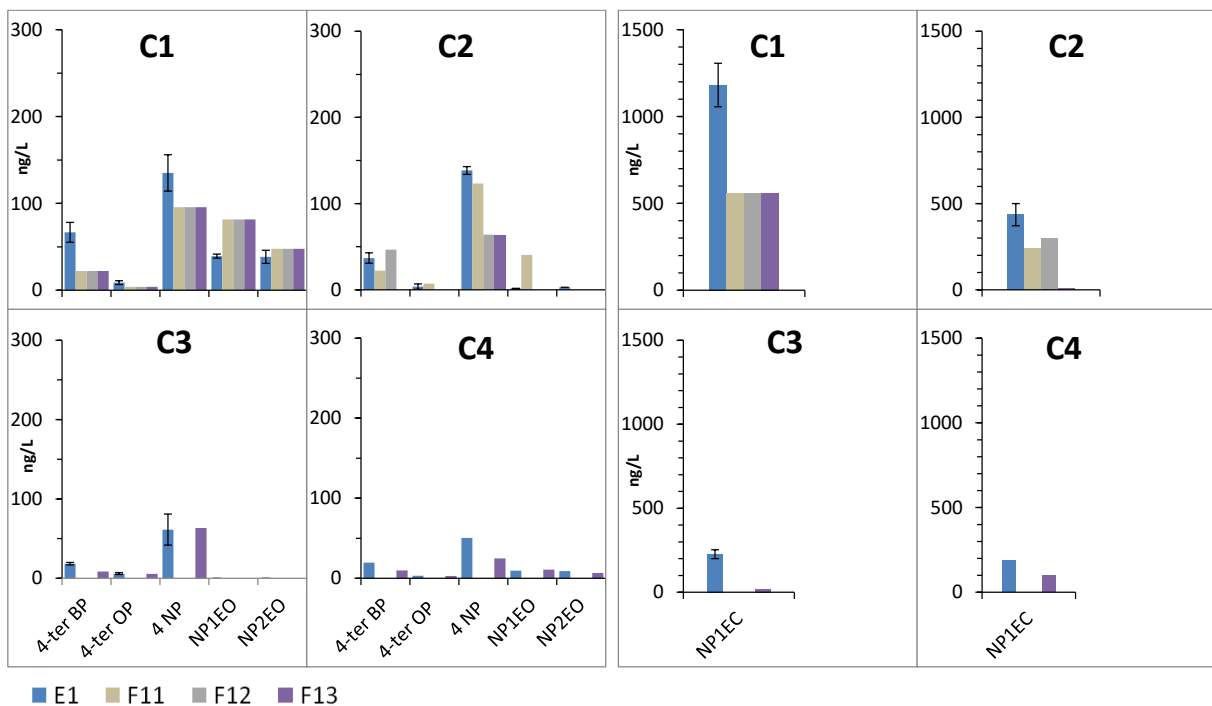


Figure 43 : Concentration moyenne en alkylphénols dans la phase dissoute (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 1 (F11, F12 et F13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

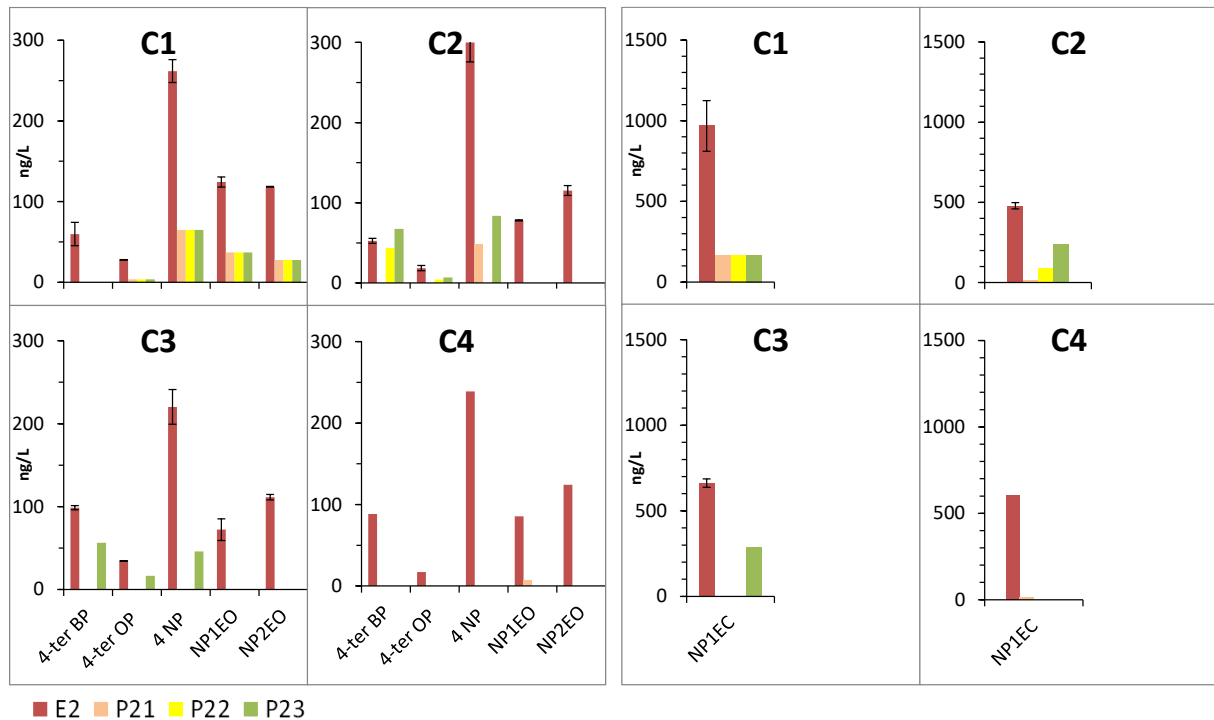


Figure 44 : Concentration moyenne en pesticides dans la phase dissoute (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 2 (P21, P22 et P23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

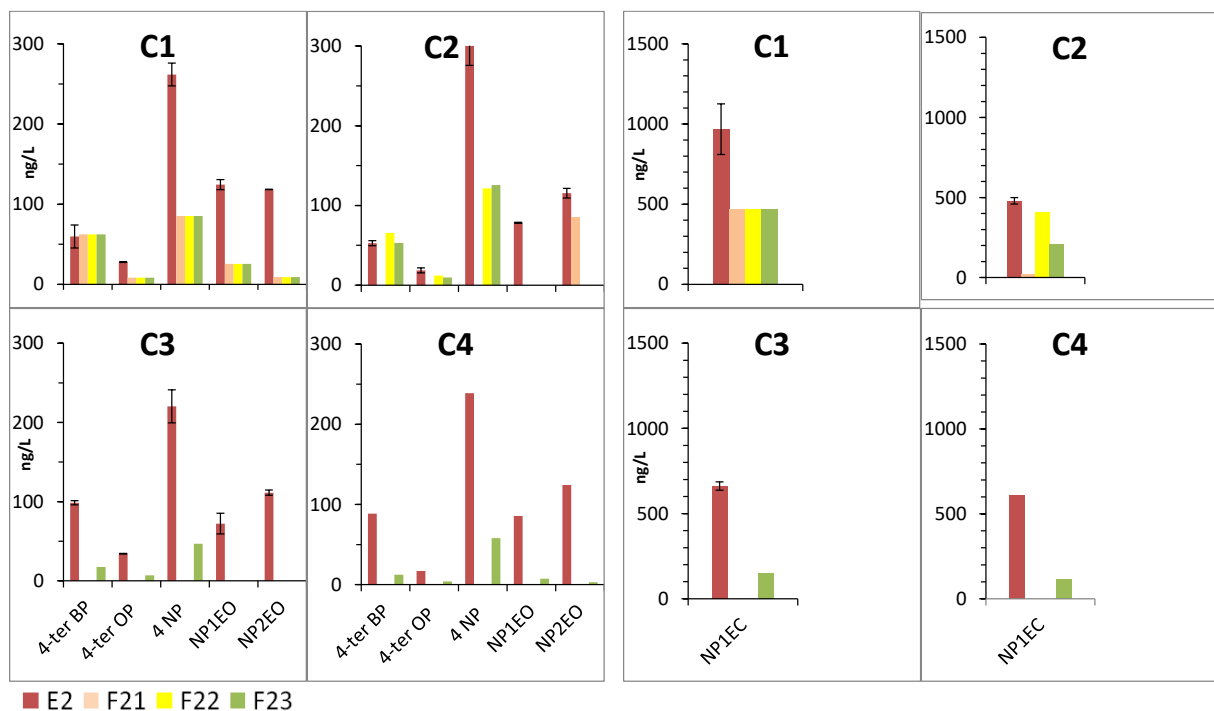


Figure 45 : Concentration moyenne en alkylphénols dans la phase dissoute (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 2 (F21, F22 et F23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

L'étude de tous les échantillons d'eau de sol analysés de la campagne C2 montre des profils de concentrations d'eau du sol décroissant de l'amont vers l'aval. Les concentrations mesurées sont proches de l'eau d'entrée pour les échantillons d'eau de sol situés en amont. Cette observation suggère des écoulements préférentiels sur certaines bougies amont de ZRV (i.e. concentration eau de sol \sim eau de surface). C'est pourquoi les concentrations des échantillons produits par les bougies situées en fin de portion de ZRV ont été étudiées pour qualifier les modifications de concentrations lors de la percolation dans le sol.

On observe que les concentrations en 4-NP et en NP1EC diminuent entre l'eau d'entrée E1 et les différents échantillons d'eau du sol de la Prairie 1 et du Fossé 1. Cette diminution est comprise entre 30 et 50% selon les campagnes d'échantillonnage. Ces évolutions sont d'ampleurs comparables entre les eaux du sol de la Prairie 1 et celles du Fossé 1. A l'opposé, on observe de faibles modifications des concentrations en 4-t-BP, 4-t-OP, NP1EO et NP2EO entre E1 d'une part, et les eaux de la Prairie 1 et du Fossé 1.

On observe également que les concentrations en 4-NP, 4-t-OP, NP1EO, NP2EO et NP1EC diminuent entre l'eau d'entrée E2 et les différents échantillons d'eau du sol de la Prairie 2 et du Fossé 2. Cette diminution est comprise entre 50 et 90% selon les alkylphénols et selon les campagnes d'échantillonnage. En revanche, les concentrations en 4-t-BP sont assez faibles. Ces évolutions sont d'ampleurs comparables entre les eaux du sol de la Prairie 2 et celles du Fossé 2.

L'évolution des alkylphénols est comparable entre les 4 ZRV (Prairie 1 et 2, Fossé 1 et 2). Cependant, on remarque que les diminutions des concentrations de certains d'entre eux (4-NP, NP1EC) sont plus importantes pour la Prairie 2 et le Fossé 2, par comparaison à la Prairie 1 et le Fossé 1.

- Conclusion

En entrée des 6 ZRV de Bègles, les 6 AKP ont été présents à plus de 90 % en phase dissoute pour E2 (sortie STEU Clos-de-Hilde) et à plus de 80% pour 4-t-OP, 4-NP, NP1EC et plus de 55% pour NP1EO et NP2EO pour E1 (sortie FPR nitrifiant). Les concentrations ont été 2 à 3 fois plus élevées dans E2 par comparaison à E1, ceci en raison du traitement par filtre planté de roseaux situé en amont. Les variations des concentrations ont été faibles (30-50% entre les jours de d'échantillonnage et inférieure à 50 % entre les campagnes d'échantillonnage). Le NP1EC a eu le niveau de concentration le plus élevé ; Le 4-NP a été 5 fois moins concentré et les autres alkylphénols 10 fois moins concentrés que le NP1EC.

Les concentrations en 4-NP diminuent de 30 à 50% au passage dans le Fossé 1 et la Prairie 1, et de 30 à 70% au passage dans le Fossé 2 et la Prairie 2. On observe de faibles modifications des concentrations en 4-t-BP et 4-t-OP entre les entrées et les sorties des ZRV Prairie et Fossé. A l'opposé, les concentrations en NP1EO, NP2EO et NP1EC sont stables, voire légèrement plus élevées en sortie de ZRV pour certaines campagnes.

Les concentrations en alkylphénols mesurées dans les eaux du sol sont faibles et toutes inférieures à celles mesurées retrouvées dans les entrées. Les évolutions des concentrations sont comparables entre les eaux du sol de la Prairie 1 et celles du Fossé 1, ainsi qu'entre les eaux du sol de la Prairie

2 et celles du Fossé 2. Lors du passage dans le sol, les concentrations en 4-NP et en NP1EC diminuent de 30 à 50% pour la Prairie 1 et le Fossé 1, et de 50 à 90% pour la Prairie 2 et le Fossé 2. A l'opposé, on observe de faibles modifications des concentrations en 4-t-BP, 4-t-OP, NP1EO et NP2EO.

Le passage de l'eau dans les filtres horizontaux garnis de matériaux adsorbants a réduit les concentrations des alkylphénols. La concentration en 4-NP est réduite par la zéolite (30 à 50%). Les concentrations en 4-t-BP et 4-t-OP n'ont pas diminué au passage dans les filtres horizontaux zéolite et argile expansée. Les concentrations en éthoxylates diminuent en sortie de FH1 contrairement aux sorties de Prairie 1 et Fossé 1. Les concentrations en 4-NP et NP1EC en sortie du filtre horizontal avec matériaux adsorbants zéolite+argile sont plus faibles que celles mesurées en sortie de la Prairie 1 et du Fossé 1. Le filtre à charbon actif a réduit de manière importante (50 à 90%) les concentrations pour tous les alkylphénols.

VII.2.4 Concentrations en pesticides

Les pesticides ont été analysés en phase dissoute pour les 4 campagnes d'échantillonnage.

- Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2)

Parmi les 23 pesticides analysés, 12 ont toujours été quantifiés, 17 ont été quantifiés dans plus de 70% des échantillons de E1 et E2. 5 ont été quantifiés dans moins de 30% des échantillons. La Figure 46 présente la fréquence de quantification des pesticides en phase dissoute pour E1 et E2.

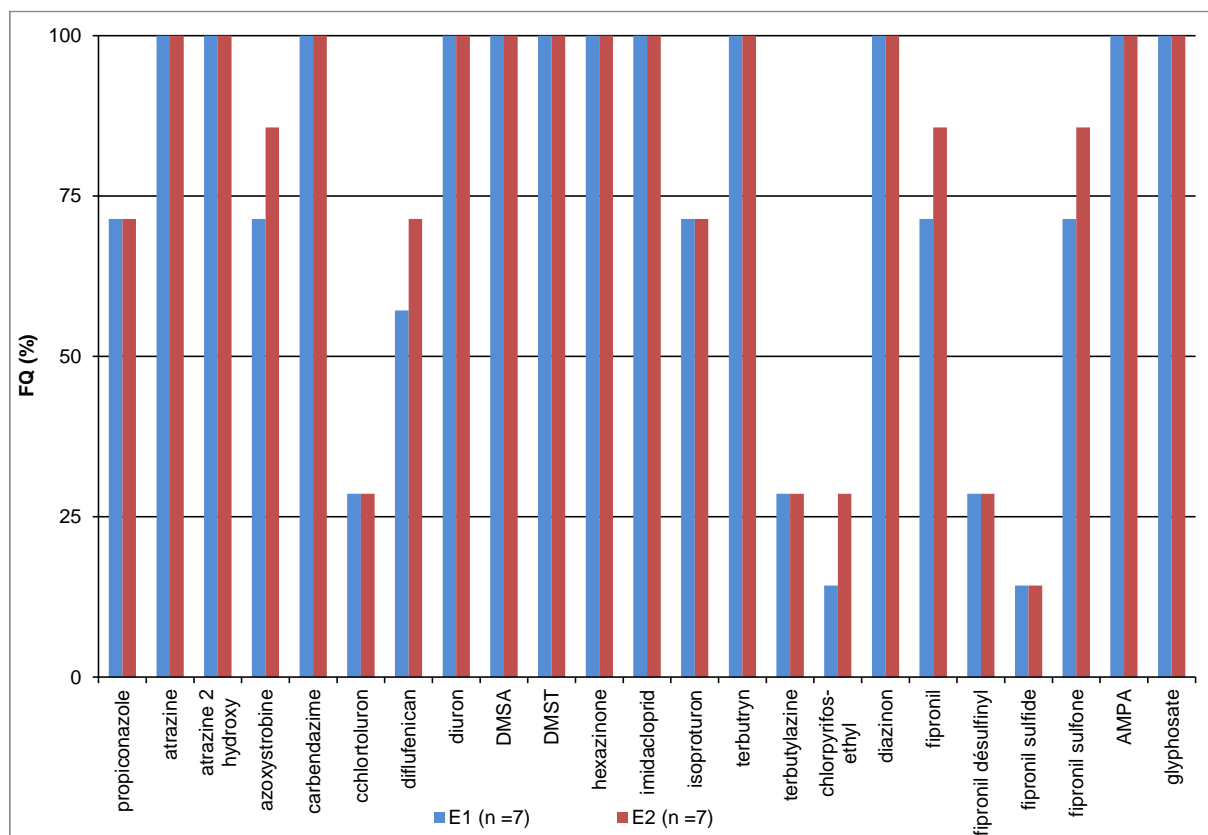


Figure 46 : Fréquence de quantification des pesticides dans la phase dissoute en entrée E1 (eau nitrifiée) et E2 (eau non nitrifiée) de ZRV

Les fréquences de quantification des pesticides trouvés dans les eaux de Bègles sont élevées pour des échantillons prélevés la plupart du temps en temps sec. Ces fréquences élevées peuvent s'expliquer par des usages différents de ceux des usages phytosanitaires connus, ou bien par un apport d'eau contaminées dans le réseau, soit déversement industriels, soient par entrées de nappe.

La Figure 47 représente les concentrations en pesticides en phase dissoute obtenues dans les entrées E1 et E2 de ZRV lors des 4 campagnes d'échantillonnage.

L'AMPA, produit de dégradation du glyphosate et des sulfonates des lessives, a eu le niveau de concentration le plus élevé, de niveau variable selon les campagnes (700 à 2000 ng/L pour E1, et 600 à 1400 ng/L pour E2). Le glyphosate a eu de moindres concentrations (~100 ng/L) sauf lors de la campagne C3 où il y a eu une légère pluie un des 2 jours. Quelques autres pesticides ont eu des concentrations moyennes comprises entre 20 et 80 ng/L, comme par exemple le diuron, l'imidaclopride, le propiconazole et le fipronil. Les autres pesticides analysés ont eu des concentrations inférieures à 15 ng/L. A l'exception de l'AMPA et du glyphosate, les concentrations en pesticides mesurées dans E1 et E2 ont été similaires, **démontrant l'absence de traitement de ces molécules par filtre planté de roseaux situé en amont.**

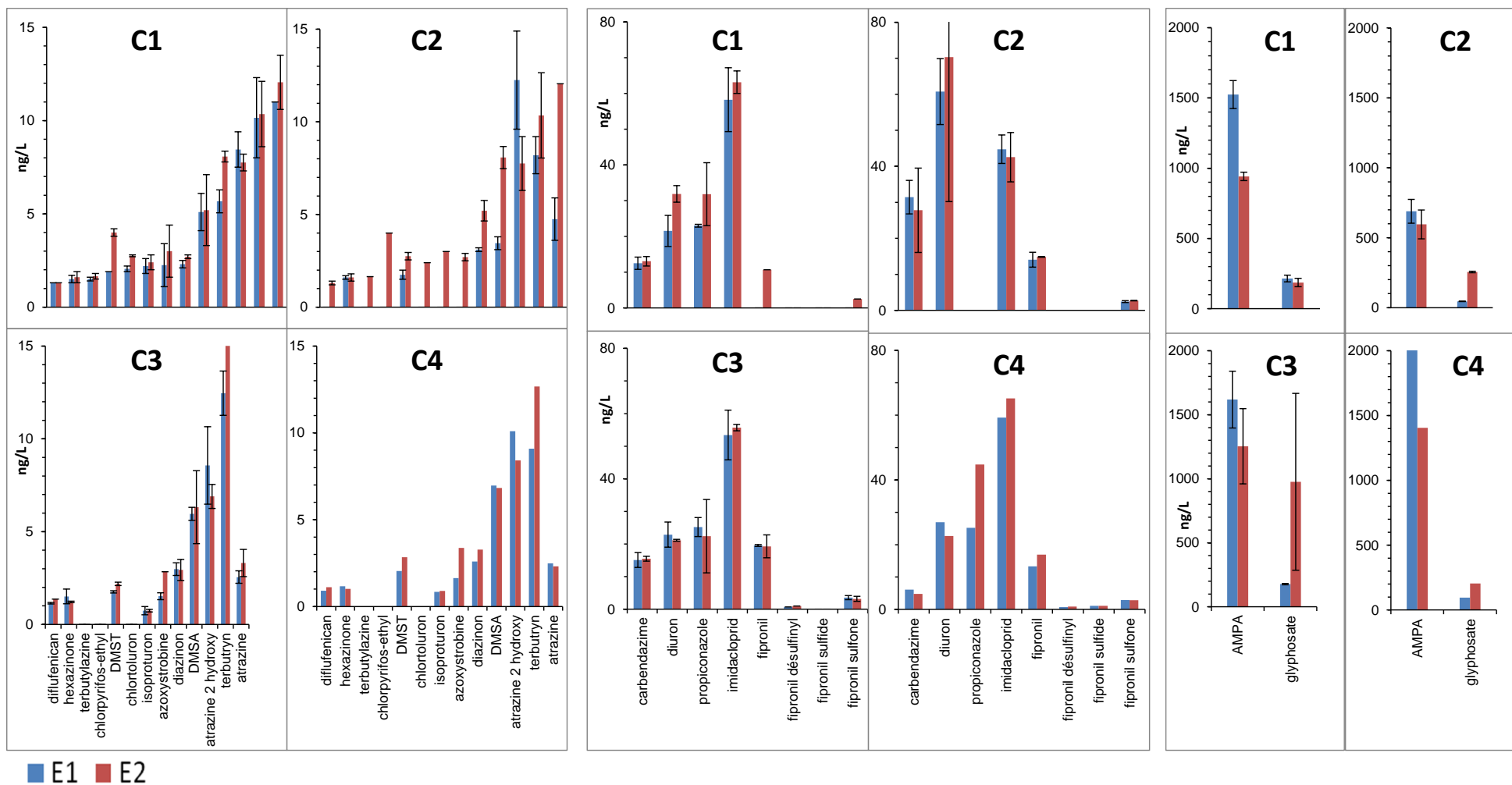


Figure 47 : Concentration moyenne en pesticides en phase dissoute (ng/L) en entrées E1 et E2 de ZRV pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

La variation journalière des concentrations en phase dissoute mesurées lors des campagnes C1, C2 et C3 est inférieure à 30% pour E1 et E2. Elle atteint 50% pour l'isoproturon dans E1, et est comprise entre 30 et 80% pour DMSA, diazinon, carbendazime, isoproturon, propiconazole, diuron et glyphosate (jusqu'à 80%) dans E2.

La variation des concentrations en pesticides entre les 4 campagnes d'échantillonnage a été inférieure à 50 % dans, à la fois, E1 et E2 comme le montre le Tableau 14. Elle a été plus élevée pour 5 pesticides (atrazine, carbendazime, diuron, glyphosate, isoproturon) atteignant 85% dans E1 et 125% dans E2, ainsi que pour le chlorpyrifos-ethyl dans E1. Ces plus fortes variations peuvent s'expliquer du fait que les concentrations dissoutes sont proches de la limite de quantification.

Tableau 14 : Concentrations moyennes en pesticides en phase dissoute en entrée ZRV E1 et E2 et variations (différence relative RSD) entre les 4 campagnes d'échantillonnage. (jaune : RSD > 50 % ; classement par RSD croissant)

	E1 - Variations C1, C2, C3, C4				E2 - Variations C1, C2, C3, C4		
	Moyenne (ng/L)	Ecart type	RSD (%)		Moyenne (ng/L)	Ecart type	RSD (%)
fipronil désulfanyl	0,7	0,0	1,2	fipronil désulfanyl	0,9	0,1	6,2
terbutylazine	1,5	0,1	9,4	chlorpyrifos-ethyl	4,0	0,3	7,1
propiconazole	24,3	2,4	9,9	diflufenican	1,3	0,1	9,3
DMST	1,9	0,2	12,4	terbutylazine	1,7	0,2	12,9
diflufenican	1,1	0,2	14,8	DMST	2,4	0,4	16,6
imidacloprid	53,2	9,5	17,8	atrazine 2 hydroxy	8,1	1,4	17,7
hexazinone	1,5	0,3	20,3	imidacloprid	55,4	10,5	18,9
fipronil	16,1	3,5	21,7	fipronil sulfone	2,9	0,6	19,6
terbutryn	10,1	2,4	23,4	hexazinone	1,4	0,3	23,2
azoxystrobine	1,9	0,5	24,3	chlortoluron	2,4	0,6	23,6
fipronil sulfone	3,0	0,8	25,2	fipronil	16,0	3,9	24,6
chlortoluron	2,2	0,6	25,7	terbutryn	12,9	4,6	35,5
DMSA	5,3	1,4	26,7	AMPA	998,4	370,4	37,1
atrazine 2 hydroxy	9,8	2,7	27,4	DMSA	6,1	2,3	37,9
diazinon	3,6	1,2	34,4	azoxystrobine	2,3	0,9	39,6
AMPA	1461,6	658,6	45,1	diazinon	3,7	1,6	42,1
glyphosate	138,5	76,7	55,4	propiconazole	30,6	13,7	44,6
diuron	33,9	19,5	57,4	carbendazime	16,8	10,8	64,2
carbendazime	17,7	10,3	58,2	atrazine	5,8	4,4	75,1
atrazine	5,6	3,9	69,7	diuron	38,5	32,1	83,5
isoproturon	1,4	1,2	84,8	isoproturon	1,7	1,6	93,3
chlorpyrifos-ethyl	1,9	NC	NC	glyphosate	434,5	545,3	125,5
fipronil sulfide	1,1	NC	NC	fipronil sulfide	1,1	NC	NC

NC : non calculable

- Concentrations mesurées dans les sorties des ZRV prairies et fossés (eau de surface)

Les concentrations en pesticides mesurées en phase dissoute sont représentées par la Figure 48 pour l'eau d'entrée nitrifiée (E1), et les sorties de la prairie 1 (P1S) et du fossé 1 (F1S). La Figure 49 présente les résultats pour l'eau d'entrée non-nitrifiée (E2), et les sorties de la prairie 2 (P2S) et

du fossé 2 (F2S). Enfin, la Figure 50 présente les résultats pour le point intermédiaire (FH1i) et en sortie du filtre 1 (FH1S) et la sortie du filtre 2 (FH2S).

Pour les ZRV Prairie 1 et Fossé 1 alimentées par l'eau nitrifiée, on n'observe pas de modifications des concentrations en pesticides dissous entre les 3 points d'échantillonnage de surface (E1, P1S et F1S), y compris pour l'AMPA et le glyphosate. Les concentrations en molécules associées à certaines molécules mères (molécules parents ou produits de dégradation) du chlorpyrifos, de l'atrazine ou du fipronil sont également constantes au cours du passage dans les ZRV.

Pour les ZRV Prairie 2 et Fossé 2 alimentées par l'eau non-nitrifiée, on observe de faibles évolutions des concentrations (<30%) pour certains pesticides, comme par exemple pour le diuron, DMSA, le propiconazole, l'imidaclopride, le fipronil et le glyphosate. En revanche, les concentrations en AMPA augmentent. Les concentrations des autres pesticides, ainsi que celles des molécules associées à certaines molécules (molécules parents ou produits de dégradation) du chlorpyrifos, de l'atrazine ou du fipronil sont également constantes au cours du passage dans les ZRV Prairie 2 et Fossé 2.

Dans les filtres horizontaux remplis de zéolite et d'argile expansée, les concentrations de certains pesticides diminuent d'environ 30%, comme par exemple pour le DMSA, le propiconazole et l'AMPA. Les concentrations des autres pesticides restent constantes. Au passage dans le filtre à charbon actif, les concentrations en pesticides ont presque toutes très fortement diminué et sont pour la plupart inférieures aux limites de quantification. L'AMPA et le DMSA sont encore quantifiés en sortie de FH2, et les concentrations ont diminué d'environ 70% entre E2 et FH2S.

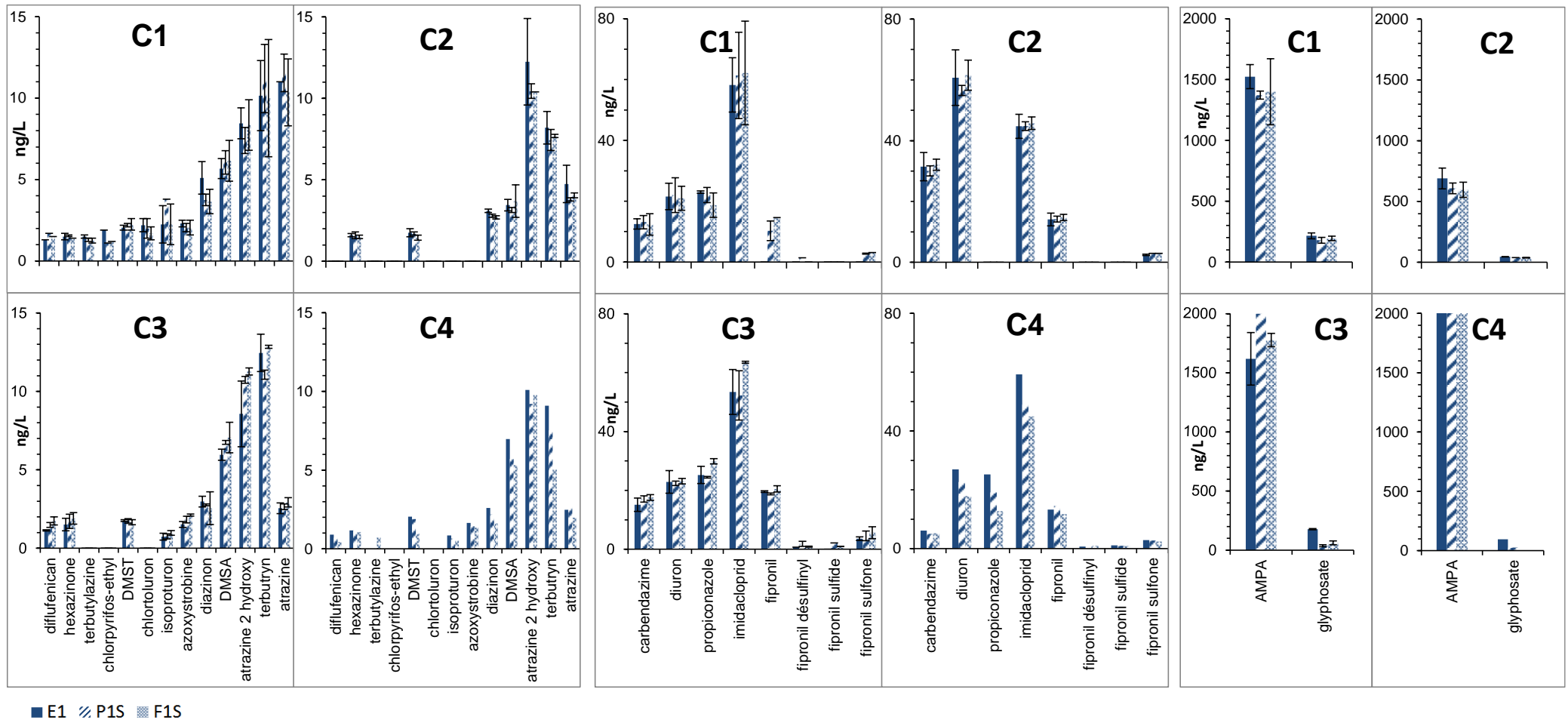


Figure 48 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée de ZRV (E1), et d'eau de sortie des ZRV prairie 1 (P1S) et fossé 1 (F1S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

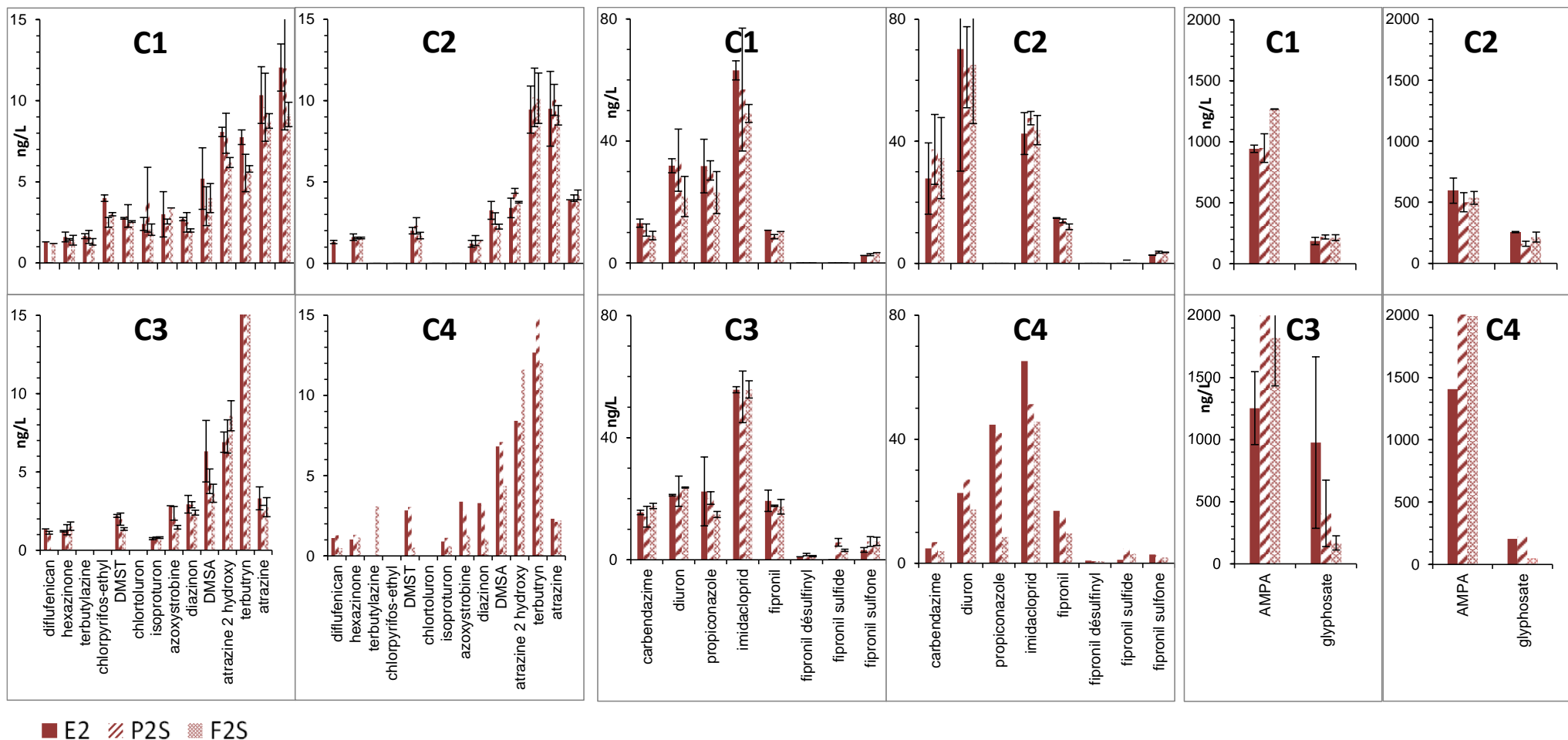


Figure 49 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV non-nitrifiée (E2), et d'eau de sortie des ZRV prairie 2 (P2S) et fossé F2 (F2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

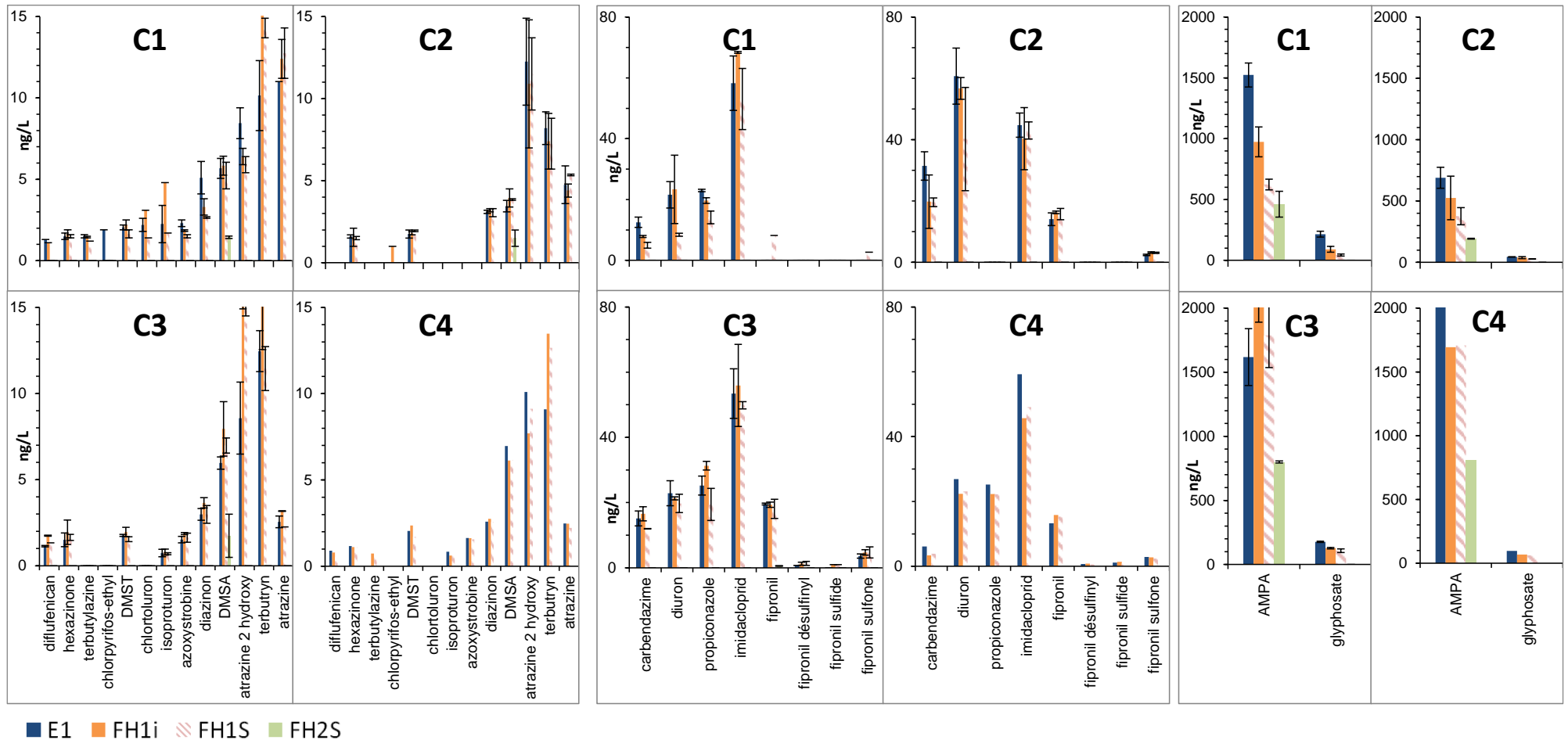


Figure 50 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV nitrifiée (E1), au point intermédiaire (FH1i) et en sortie (FH1S) du filtre horizontal 1 et en sortie du filtre horizontal 2 (FH2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

- Concentrations mesurées dans les eaux du sol :

Les eaux du sol de la ZRV ont été prélevées au moyen de bougies poreuses. L'innocuité des bougies poreuses a pu être vérifiée pour les pesticides recherchés (cf. Annexe 3).

Lors de la campagne C1, les prélèvements issus de chacune des 3 bougies poreuses de chaque pilote ont été mélangés pour former un seul échantillon par pilote. Pour C1, les concentrations affichées sur les graphiques présentés ci-dessous correspondent à cette concentration moyennée et sont identiques pour les 3 points de prélèvements. Lors des campagnes C3 et C4 n'ont pas tous été prélevés (ex. F11, P21, P22 et F21 ; P22, P23, F21 et F22). Les autres résultats qui n'apparaissent pas sur les graphiques ne sont pas quantifiés.

Les Figure 51 et Figure 52 représentent les concentrations en pesticides en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée E1, et dans les eaux du sol des ZRV Prairie 1 et Fossé 1. Les Figure 53 et la Figure 54 représentent les concentrations en pesticides en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée E2, et dans les eaux du sol des ZRV Prairie 2 et Fossé 2.

Les évolutions des concentrations en pesticides en phase dissoute sont comparables entre les eaux du sol des ZRV Prairies et Fossés. Pour certains pesticides, les concentrations diminuent de manière importante (50 à 70%) au passage de l'eau dans le sol comme par exemple pour la carbendazine, le diuron, l'imidacloprid, le fipronil, l'AMPA et le glyphosate.

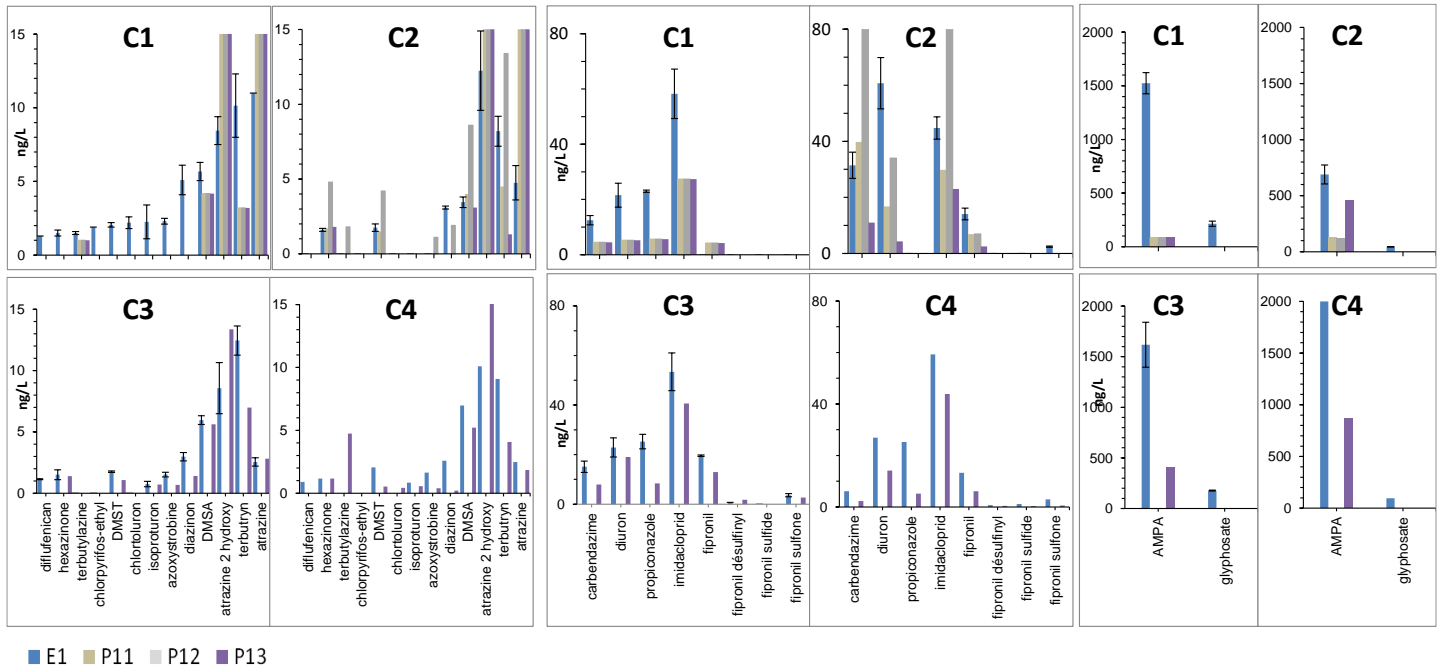


Figure 51 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 1 (P11, P12 et P13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

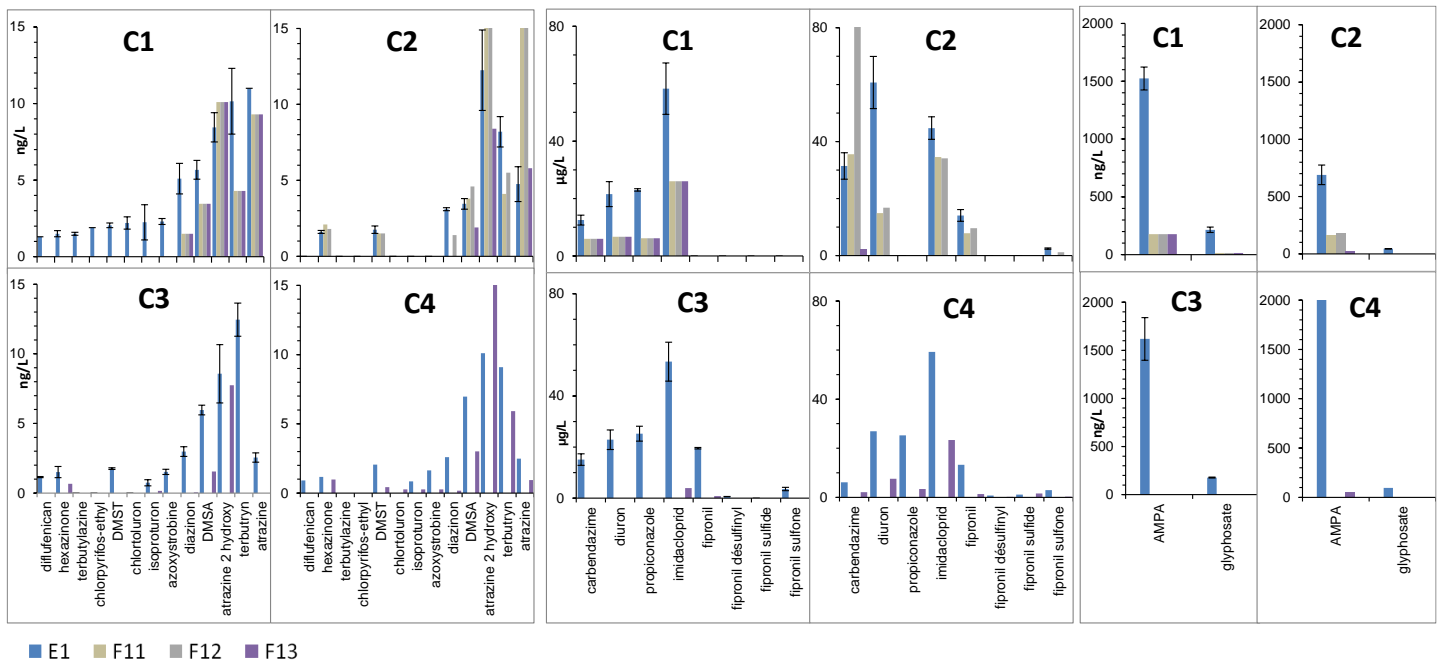


Figure 52 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 1 (F11, F12 et F13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

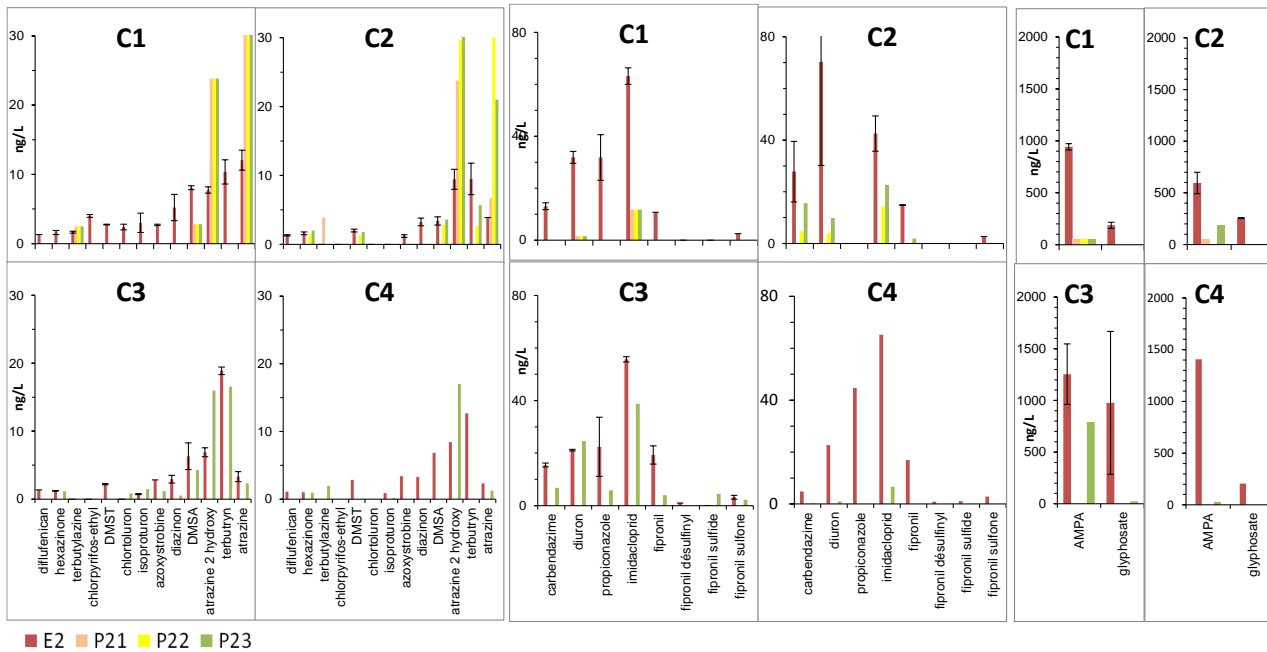


Figure 53 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 2 (P21, P22 et P23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

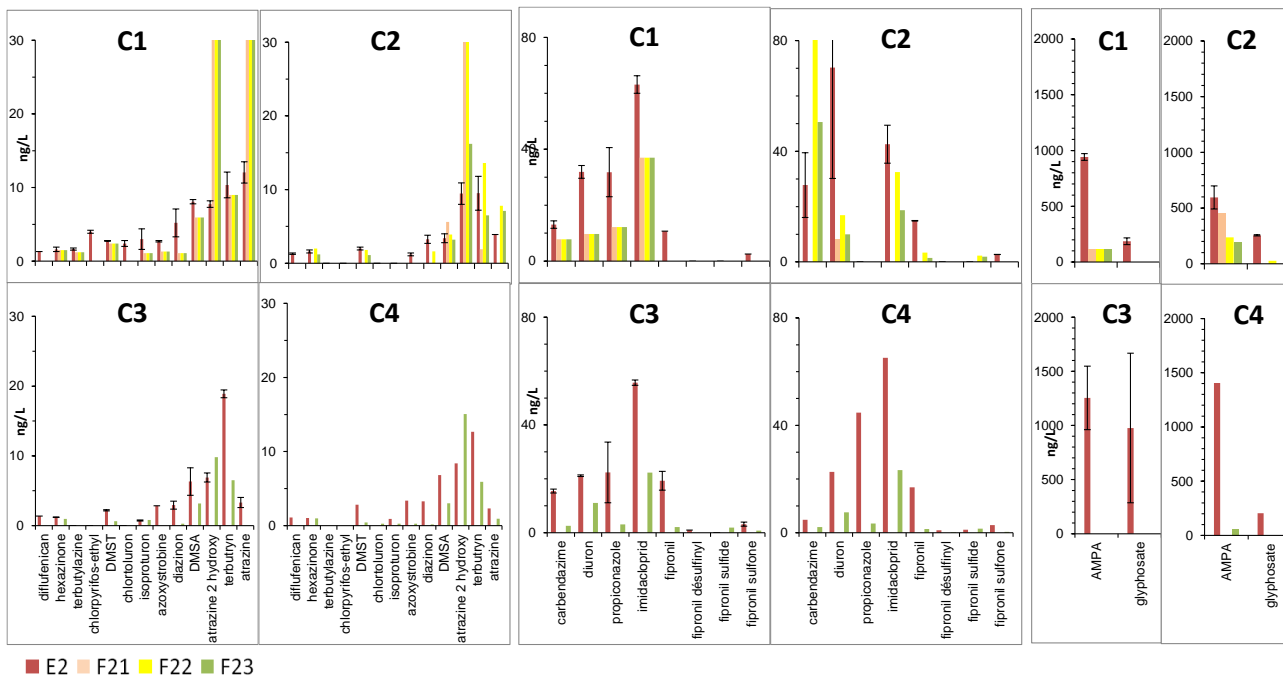


Figure 54 : Concentration moyenne en pesticides dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 2 (F21, F22 et F23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

- Conclusion

La plupart des pesticides analysés ont été quantifiés, dans les eaux d'entrée de ZRV pourtant prélevés en temps sec. L'AMPA, produit de dégradation du glyphosate et des sulfonates des lessives, a eu le niveau de concentration le plus élevé. Le glyphosate a eu de moindres concentrations, de l'ordre de 100 ng/L, et, les autres pesticides ont eu des concentrations inférieures à 100 ng/L (diuron, imidaclopride, propiconazole, fipronil), voire inférieures à 15 ng/L. A l'exception de l'AMPA et du glyphosate, les concentrations en pesticides mesurées dans les 2 types d'eaux usées étudiées sont similaires. La variation journalière des concentrations est inférieure à 30% pour la majorité des pesticides. La variation obtenue entre les campagnes est inférieure à 50%.

Pour les ZRV Prairie 1 et Fossé 1 alimentées par l'eau nitrifiée, les concentrations en pesticides restent constantes entre les 3 points d'échantillonnage de surface, y compris pour l'AMPA et le glyphosate. Pour les ZRV Prairie 2 et Fossé 2 alimentées par l'eau non-nitrifiée, on observe de faibles évolutions des concentrations (<30%) pour certains pesticides (diuron, DMSA, propiconazole, imidaclopride, fipronil, glyphosate), et les concentrations en AMPA augmentent. Au passage dans l'eau dans le sol, les concentrations de certains pesticides diminuent de manière importante (50 à 70%) comme par exemple pour la carbendazine, le diuron, l'imidacloprid, le fipronil, l'AMPA et le glyphosate. Les évolutions des concentrations sont comparables entre les eaux du sol des différentes ZRV étudiées.

Les concentrations de certains pesticides diminuent d'environ 30% (DMSA, propiconazole, AMPA) dans les filtres horizontaux remplis de zéolite et d'argile expansée, et les concentrations des autres pesticides restent constantes. Au passage dans le filtre à charbon actif, les concentrations en pesticides ont très fortement diminué et sont pour la plupart inférieures aux limites de quantification. L'AMPA et le DMSA sont encore quantifiés en sortie, et les concentrations ont diminué d'environ 70% entre E2 et FH2S.

VII.2.5 Concentrations en pharmaceutiques

Les pharmaceutiques ont été analysés en phase dissoute des échantillons d'eau pour les 4 campagnes d'échantillonnage.

- Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2)

Parmi les 56 pharmaceutiques analysés, 34 ont toujours été quantifiés dans E1 et E2, 38 ont été quantifiés dans plus de 70% des échantillons. 13 pharmaceutiques supplémentaires ont été plus toujours quantifiés dans E2 par rapport à E1, ceci en raison du traitement plus performant appliqué en amont de E1. 6 pharmaceutiques ont été quantifiés dans moins de 30% des échantillons de E1 alors que seulement 2 ont été quantifiés dans moins de 30% des échantillons de E2. La Figure 55 présente la fréquence de quantification des pharmaceutiques en phase dissoute pour les deux types d'eaux d'entrées, E1 et E2.

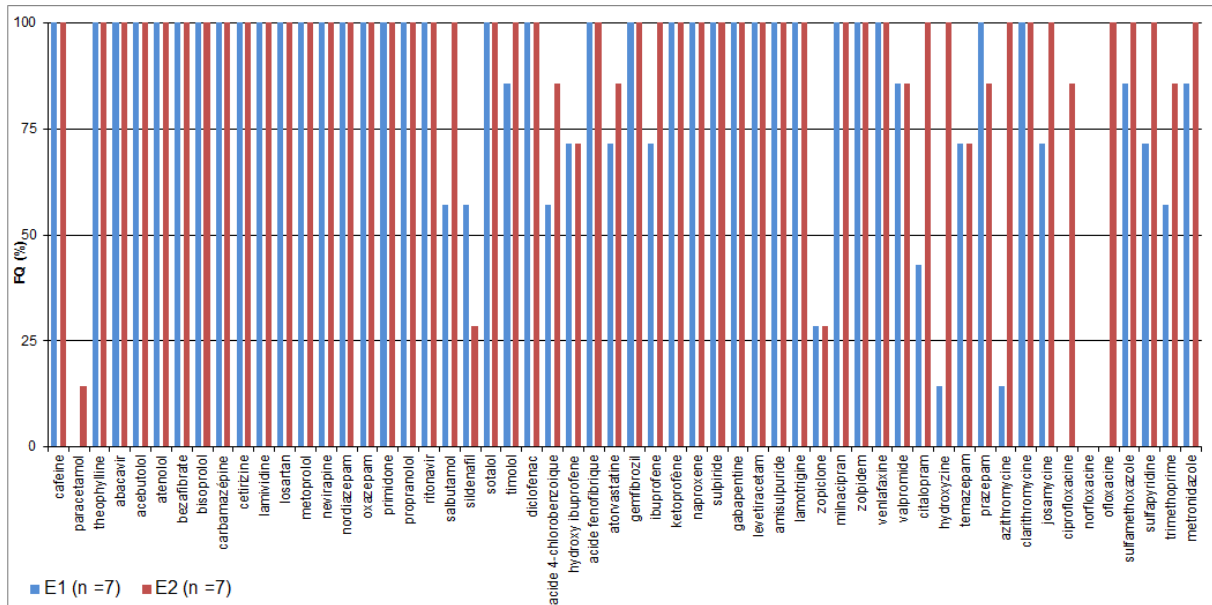


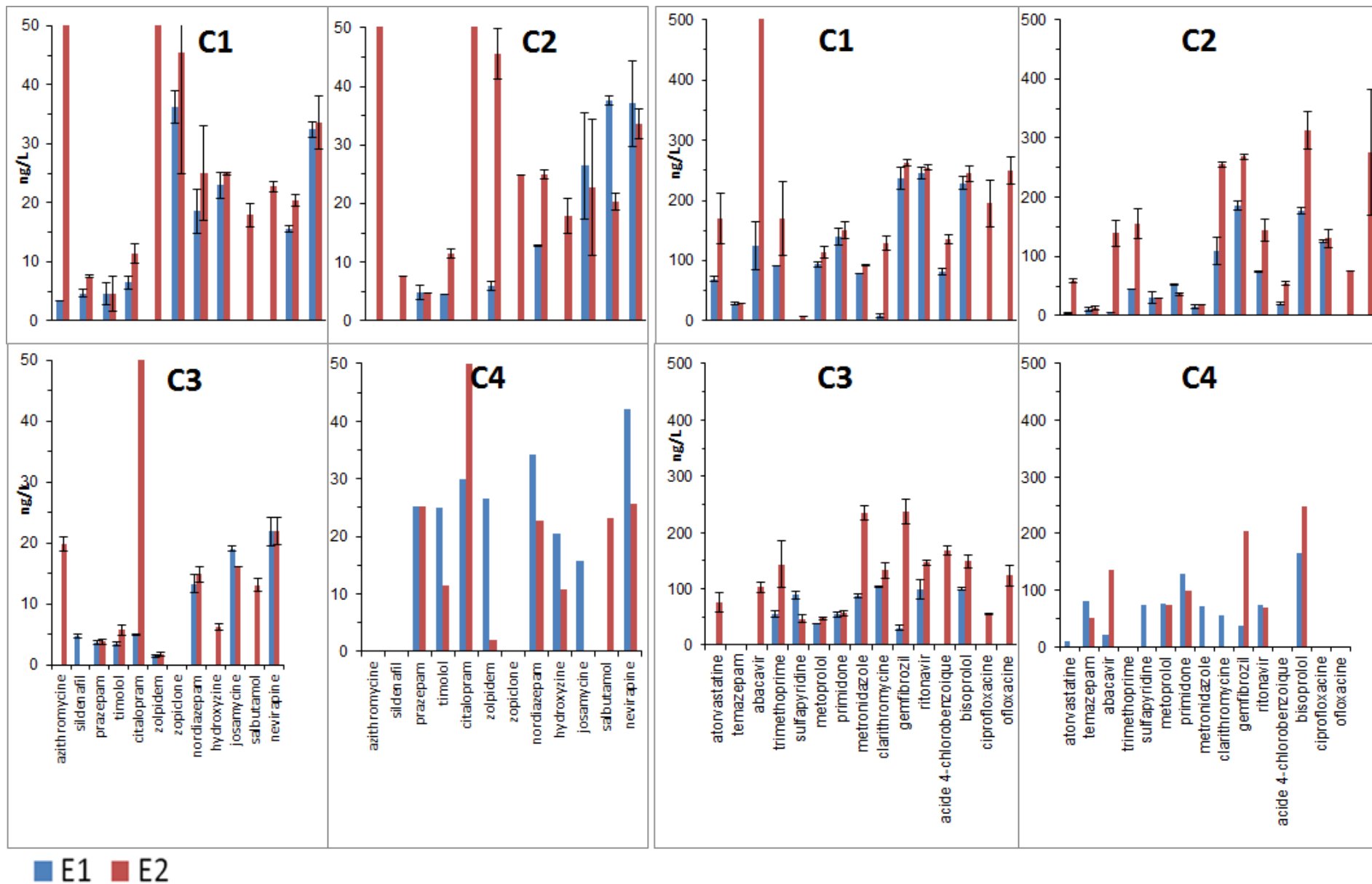
Figure 55 : Fréquence de quantification (FQ) des pharmaceutiques dans la phase dissoute en entrée E1 (eau nitrifiée) et E2 (eau non nitrifiée) de ZRV pour les campagnes C1 à C4

La Figure 56 représente les concentrations en phase dissoute obtenues sur les échantillons d'eau d'entrées de ZRV E1 et E2 lors de 4 campagnes d'échantillonnage. Les substances ont été classées par ordre croissant de concentrations pour les gammes 0-50 ng/L ; 0-500 ng/L ; 0-1500 ng/L puis 0-5000 ng/L.

La gabapentine et la théophylline ont eu des concentrations toujours supérieures à 1000 ng/L, pouvant atteindre 5000 ng/L lors de certaines campagnes. Les concentrations ont été voisines de 1000 ng/L pour le naproxène, l'acide fénofibrique, l'amisulpuride, l'oxazépine, le sotalol, l'hydroxy-ibuprofène. Lors de certaines campagnes, les concentrations en caféine, ibuprofène, levetiracetam et diclofénac ont dépassé le niveau de 1000 ng/L, mais leurs concentrations ont été plus souvent inférieures. Plusieurs pharmaceutiques ont eu des concentrations comprises dans la gamme 100 à 1000 ng/L, comme par exemple triméthoprime, métronidazole, clarithromycine, gemfibrozil, losartan, suflaméthoxazole, bisoprolol, ofloxacine, propranolol, acébutolol, cétirizine, bézafrilate. De nombreux autres pharmaceutiques ont eu des concentrations inférieures à 100 ng/L.

On observe que les concentrations moyennes mesurées pour une quinzaine de pharmaceutiques, les concentrations sont plus faibles dans E1 que dans E2 (ex. ibuprofène, acébutolol...) ce qui montre une élimination de ces molécules par le filtre planté de roseaux situé en amont. En revanche, les concentrations moyennes de E1 et E2 sont similaires pour une trentaine d'autres pharmaceutiques ce qui montre l'absence de traitement de ces molécules par filtre planté de roseaux situé en amont (ex. carbamazépine, gabapentine, acide fénofibrique).

La variation journalière des concentrations en phase dissoute pour chaque campagne C1, C2 et C3 est inférieure à 30% pour 35 pharmaceutiques dans E1 et pour 42 pharmaceutiques dans E2. Elle est comprise entre 30 et 70% pour 14 pharmaceutiques dans E1 et 12 pharmaceutiques dans E2. Entre les 4 campagnes de prélèvement, la variation obtenue entre les concentrations en pharmaceutiques en phase dissoute reste inférieure à 50% pour 24 pharmaceutiques dans E1 et 28 dans E2 comme le montre le Tableau 15. Elle dépasse 50% pour 26 pharmaceutiques dans E1 et 26 pharmaceutiques dans E2.



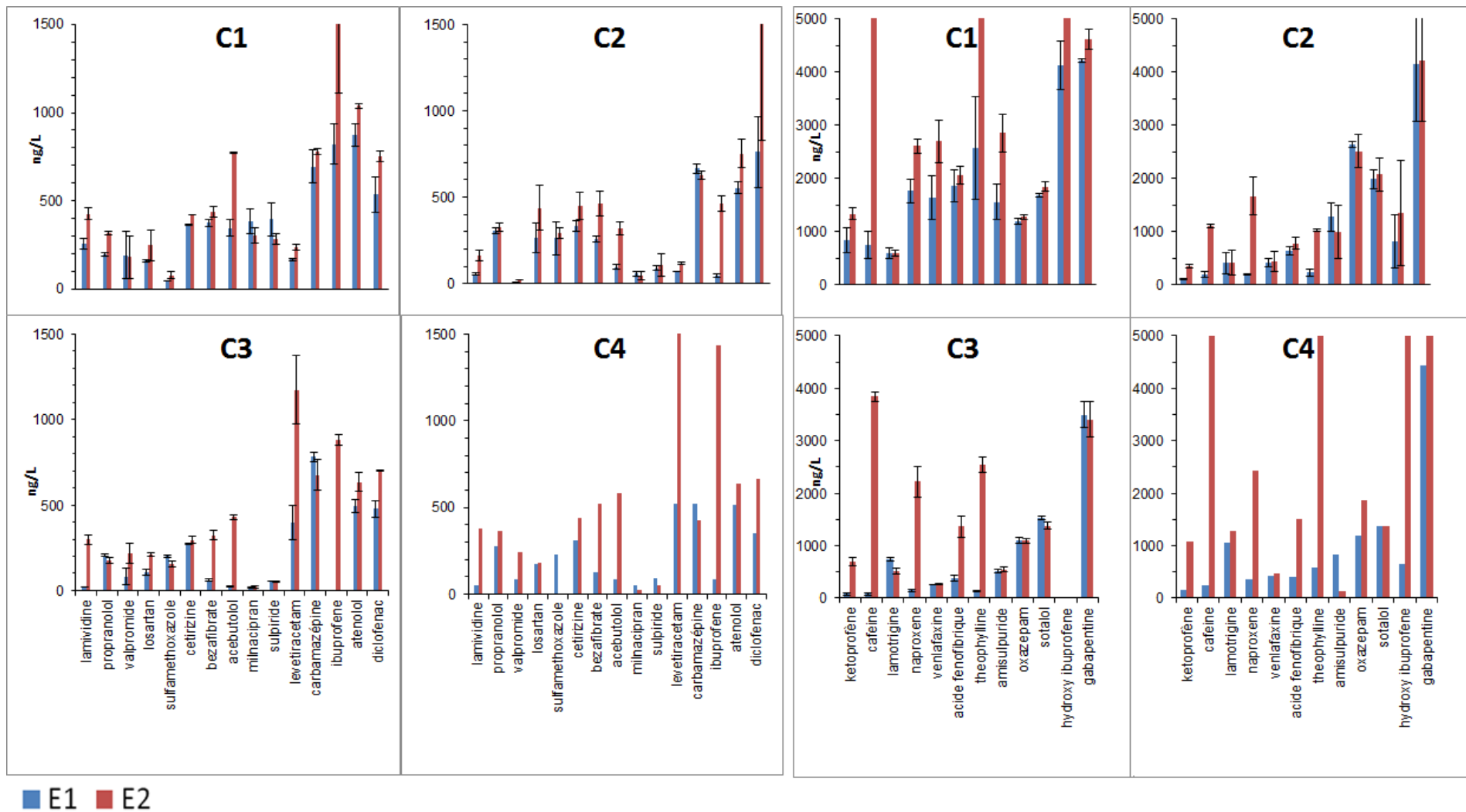


Figure 56 : Concentration moyenne en pharmaceutiques en phase dissoute (ng/L) en entrées E1 et E2 de ZRV pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

Tableau 15 : Concentrations moyennes en pharmaceutiques en phase dissoute en entrée ZRV E1 et E2 et variations (RSD) entre les 4 campagnes d'échantillonnage. (jaune : RSD > 50 % ; classement par RSD croissant)

	E1 - Variations C1, C2, C3				E2 - Variations C1, C2, C3			
	Moyenne (ng/L)	Ecart type	RSD (%)		Moyenne (ng/L)	Ecart type	RSD (%)	
citalopram	4,9	0,1	1,3		sildenafil	7,5	0,2	3,1
sildenafil	4,7	0,5	11,4		carbamazépine	693,8	89,6	12,9
carbamazépine	713,7	83,7	11,7		bezafibrate	407,7	83,7	20,5
sotalol	1735,4	237,8	13,7		sotalol	1770,1	381,1	21,5
cetirizine	324,1	44,6	13,8		cetirizine	388,4	88,3	22,7
gabapentine	3951,5	783,7	19,8		gabapentine	4079,7	938,2	23,0
metronidazole	94,5	21,3	22,6		naproxene	2166,5	522,6	24,1
propranolol	234,9	56,1	23,9		atenolol	807,3	197,4	24,4
nevirapine	30,5	8,5	28,0		nevirapine	30,8	7,9	25,5
zopiclone	18,6	5,2	28,0		gemfibrozil	214,7	58,5	27,3
atenolol	640,2	188,7	29,5		propranolol	274,2	77,4	28,2
nordiazepam	16,3	5,4	33,1		nordiazepam	17,9	5,6	31,1
diclofenac	591,4	200,5	33,9		triméthoprime	155,9	50,6	32,5
triméthoprime	61,2	20,9	34,2		bisoprolol	174,4	56,7	32,5
lamotrigine	580,5	207,6	35,8		lamotrigine	507,6	170,6	33,6
timolol	4,9	1,7	36,0		clarithromycine	176,5	72,0	40,8
prazepam	4,3	1,6	36,3		lamivudine	296,7	122,1	41,1
josamycine	22,7	8,6	37,8		metronidazole	194,1	80,2	41,3
bisoprolol	151,5	61,5	40,6		acébutolol	507,2	213,2	42,0
acide 4-chlorobenzoïque	129,5	55,6	42,9		acide 4-chlorobenzoïque	205,5	87,2	42,5
metoprolol	61,0	26,4	43,3		acide fénofibrique	1405,1	606,0	43,1
oxazepam	1649,0	770,7	46,7		oxazepam	1631,7	716,0	43,9
salbutamol	26,5	12,7	47,8		timolol	7,4	3,3	44,4
amisulpuride	1117,7	551,8	49,4		hydroxyzine	13,4	6,1	45,4
losartan	176,1	91,4	51,9		zopiclone	24,9	11,3	45,5
temazepam	19,5	10,6	54,2		ofloxacine	216,4	100,9	46,6
sulfaméthoxazole	195,2	111,0	56,9		temazepam	20,9	10,3	49,1
sulfapyridine	59,2	35,6	60,1		losartan	297,7	148,5	49,9
bezafibrate	230,4	142,9	62,0		prazepam	4,0	2,2	53,5
acide fénofibrique	964,3	731,1	75,8		josamycine	27,5	14,8	54,1
levetiracetam	211,2	164,5	77,9		sulfaméthoxazole	174,8	100,4	57,4
clarithromycine	99,1	79,6	80,3		metoprolol	66,0	37,9	57,5
hydroxy ibuprofène	2480,0	1993,8	80,4		ketoprofène	792,7	456,2	57,5
primidone	69,3	57,7	83,2		ritonavir	151,7	89,9	59,3
ritonavir	121,4	102,4	84,4		atorvastatine	102,2	60,9	59,5
gemfibrozil	114,1	98,2	86,1		sulfapyridine	27,7	17,6	63,4
venlafaxine	776,0	728,7	93,9		caféine	3912,3	2619,9	67,0
sulpiride	179,2	177,2	98,8		ciprofloxacine	115,2	78,7	68,4
acébutolol	155,7	154,0	98,9		salbutamol	31,7	23,5	74,0
lamivudine	110,9	115,3	104,0		sulpiride	148,7	115,9	77,9
caféine	346,2	362,4	104,7		valpromide	161,7	126,1	78,0
atorvastatine	36,3	38,1	105,0		amisulpuride	1465,2	1161,2	79,2
ibuprofène	433,5	458,0	105,7		hydroxy ibuprofène	3987,8	3218,6	80,7
valpromide	111,6	126,9	113,7		azithromycine	105,1	85,5	81,3
zolpidem	14,5	17,0	117,3		primidone	75,3	61,5	81,7
naproxene	702,7	837,4	119,2		ibuprofène	1134,9	956,4	84,3
milnacipran	153,5	185,2	120,6		citalopram	236,8	217,9	92,0
ketoprofène	340,1	414,1	121,8		abacavir	326,8	322,7	98,7
theophylline	982,1	1378,8	140,4		levetiracetam	509,0	532,1	104,5
abacavir	43,6	67,4	154,8		theophylline	5376,2	5784,2	107,6
azithromycine	3,5	NC	NC		venlafaxine	1135,4	1244,2	109,6
hydroxyzine	NC	NC	NC		milnacipran	122,4	142,9	116,8
ciprofloxacine	NC	NC	NC		zolpidem	19,6	24,6	125,5
ofloxacine	NC	NC	NC		diclofenac	1563,7	2002,8	128,1

NC : non calculable

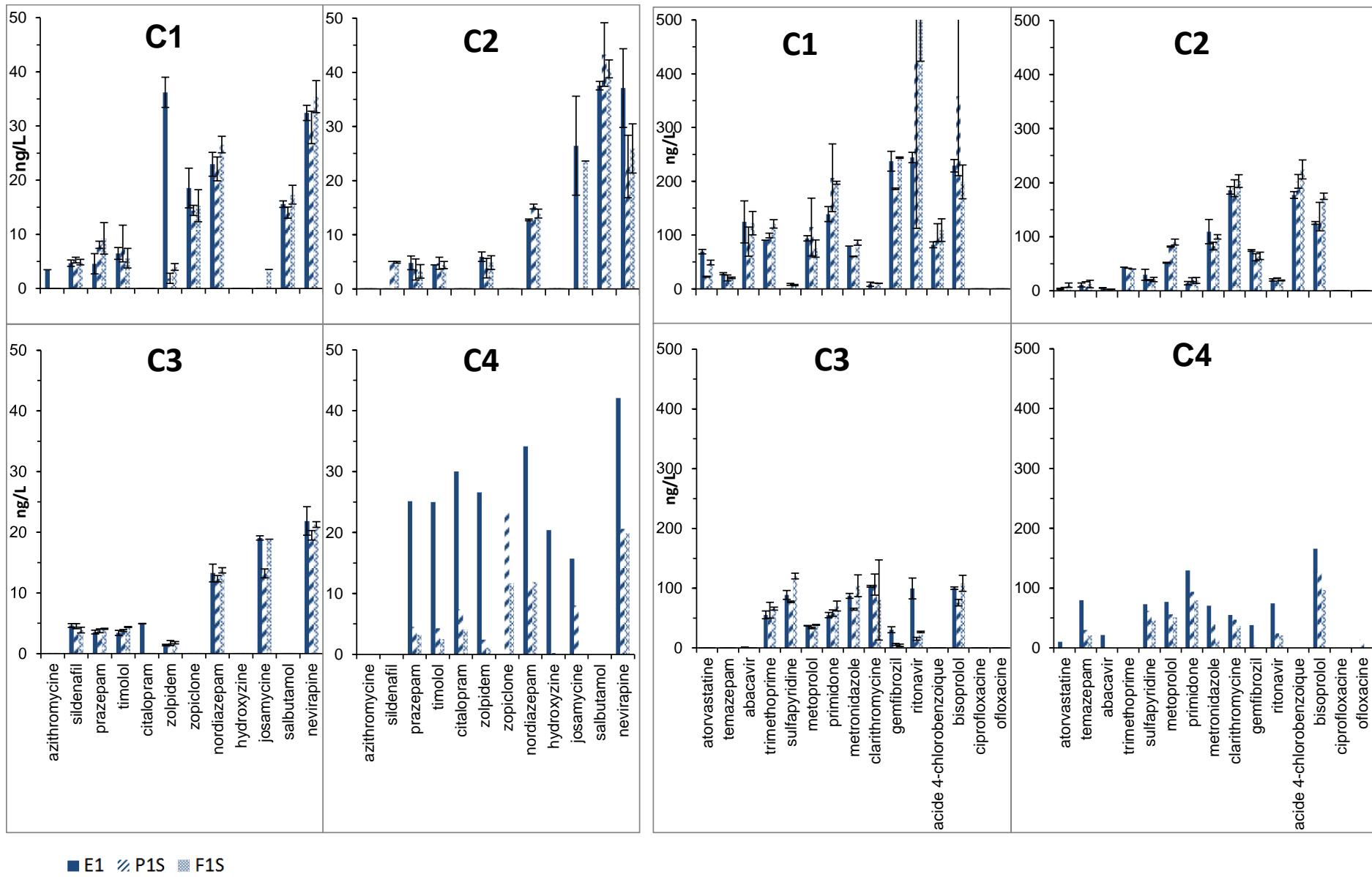
- **Concentrations dans les sorties des ZRV prairies et fossés (eau de surface)**

Les concentrations en pharmaceutiques mesurées en phase dissoute sont représentées par la Figure 57 pour l'eau d'entrée nitrifiée (E1), et les sorties de la prairie 1 (P1S) et du fossé 1 (F1S). La Figure 58 présente les résultats pour l'eau d'entrée non-nitrifiée (E2), et les sorties de la prairie 2 (P2S) et du fossé 2 (F2S). Enfin, la Figure 59 présente les résultats pour le point intermédiaire (FH1i) et en sortie du filtre 1 (FH1S) et la sortie du filtre 2 (FH2S).

Pour les ZRV Prairie 1 et Fossé 1 alimentées par l'eau nitrifiée, on observe peu de modifications des concentrations (<30%) en pharmaceutiques dissous entre les 3 points d'échantillonnage de surface (E1, P1S et F1S) pour un grand nombre de pharmaceutiques. Les concentrations de certains pharmaceutiques diminuent entre 30% et 50% lors de certaines campagnes par exemple pour gemfibrozil, ritonavir, aténolol, diclofénac, gabapentine, sans que ces modifications de concentrations soient systématiques pour toutes campagnes. Quelques autres pharmaceutiques ont eu des concentrations un peu plus élevées dans les sorties de ZRV comme par exemple pour clarithromycine, sulfaméthoxazole, acébutolol, métrondazole, acide-4-chlorobenzoïque.

Pour les ZRV Prairie 2 et Fossé 2 alimentées par l'eau non-nitrifiée, on observe aussi de faibles évolutions des concentrations (<30%) pour la plupart des pharmaceutiques. Les concentrations de certains pharmaceutiques diminuent entre 30% et 50% lors de certaines campagnes. On retrouve des pharmaceutiques identiques à ceux observés pour Prairie 1 et Fossé 1 (alimentés par E1) comme le gemfibrozil, ritonavir, aténolol, diclofénac, gabapentine. Mais d'autres pharmaceutiques plus concentrés dans E2 que dans E1 sont également concernés par une diminution de concentration comme par exemple caféine, acide fénofibrique, naproxène, clarithromycine, théophylline, ofloxacin. Contrairement aux ZRV alimentées par E1, on n'observe pas d'augmentation de concentration au passage dans les ZRV alimentées par E2.

Dans les filtres horizontaux remplis de zéolite et d'argile expansée, les concentrations de certains pharmaceutiques diminuent d'environ 30 à 50%, comme par exemple pour le gabapentine, diclofénac, levetiracétam). Les concentrations des autres pharmaceutiques restent constantes (ex. carbamazépine, sotalol, propranolol, aténolol, oxazépam, sulfaméthoxazole). Au passage dans le filtre à charbon actif, les concentrations en pharmaceutiques diminuent très fortement et les concentrations dans les sorties sont pour la plupart inférieures aux limites de quantification. Seul diclofénac est mesuré à une concentration comprise entre 100 et 200 ng/L en sortie de FH2.



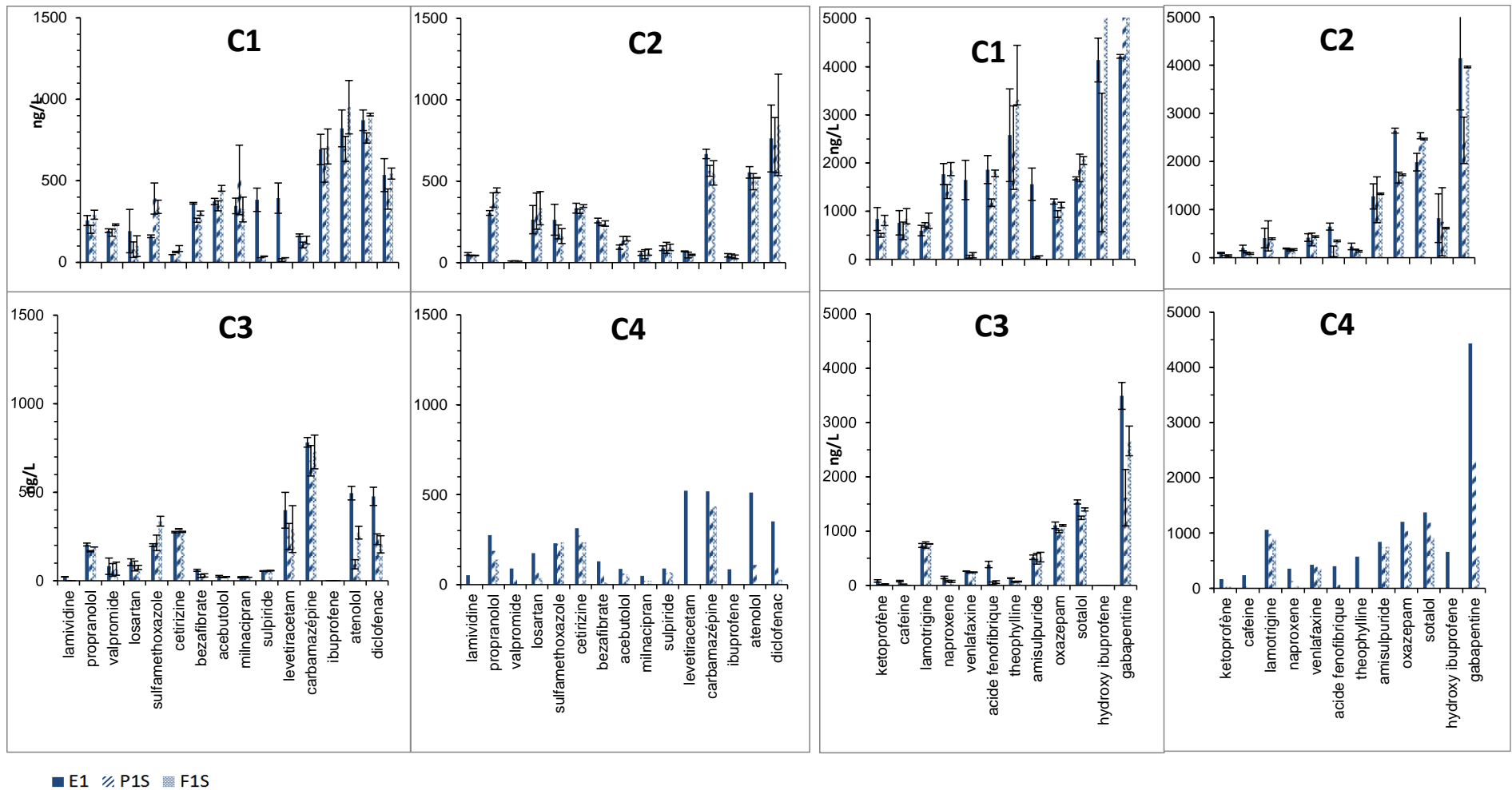
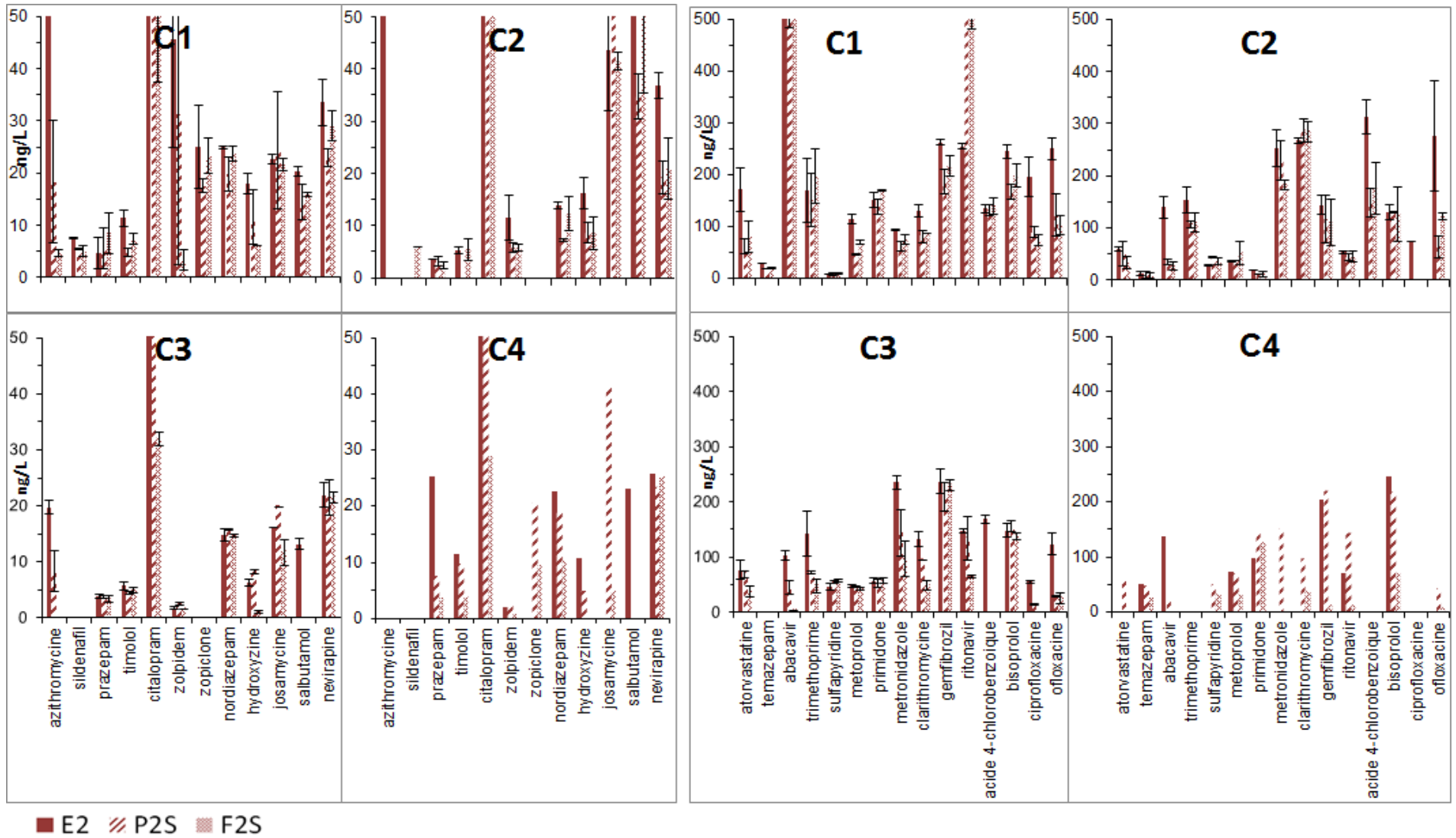


Figure 57 : Concentration moyenne en pharmaceutiques dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée de ZRV (E1), et d'eau de sortie des ZRV prairie 1 (P1S) et fossé 1 (F1S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)



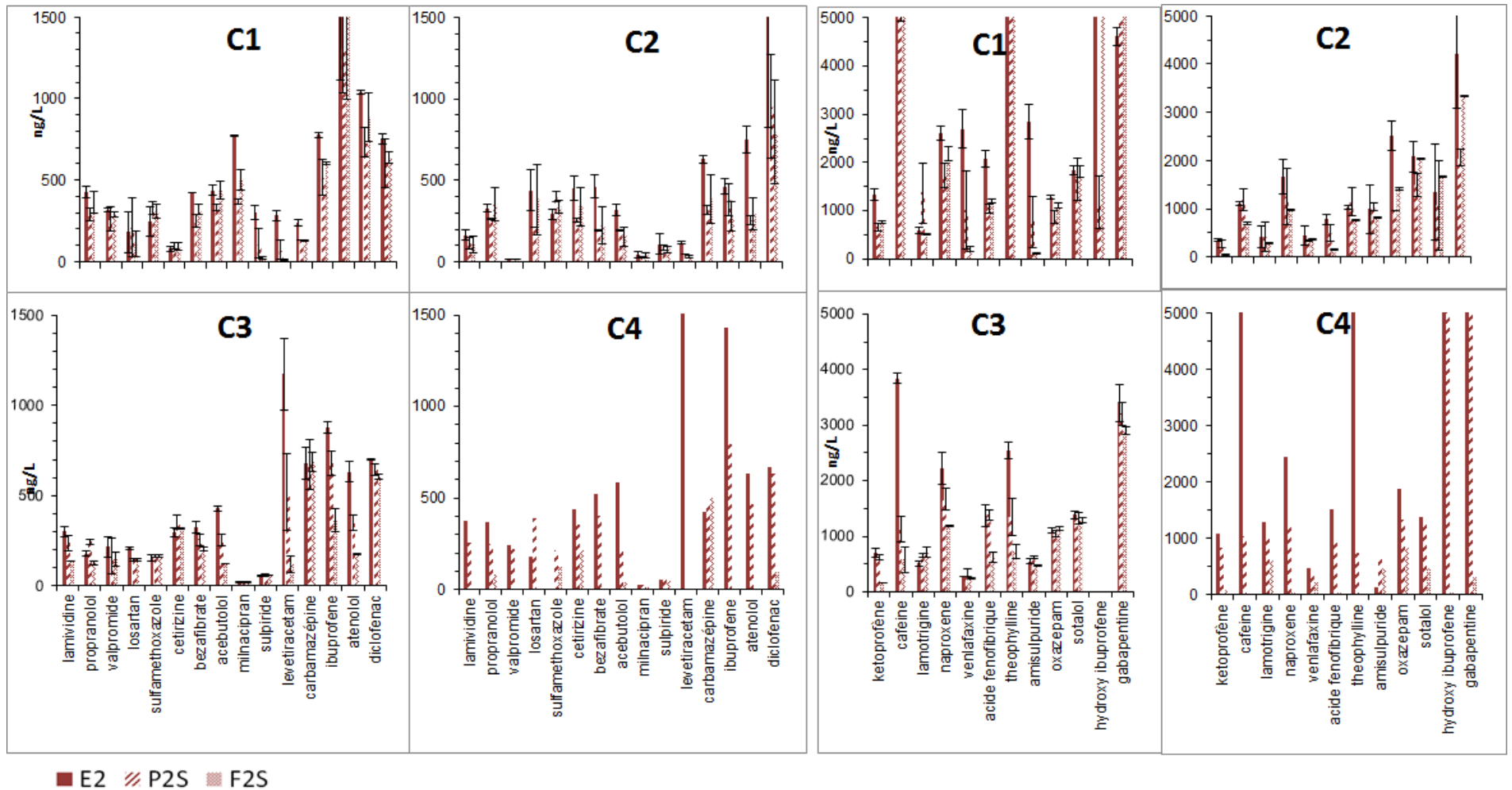
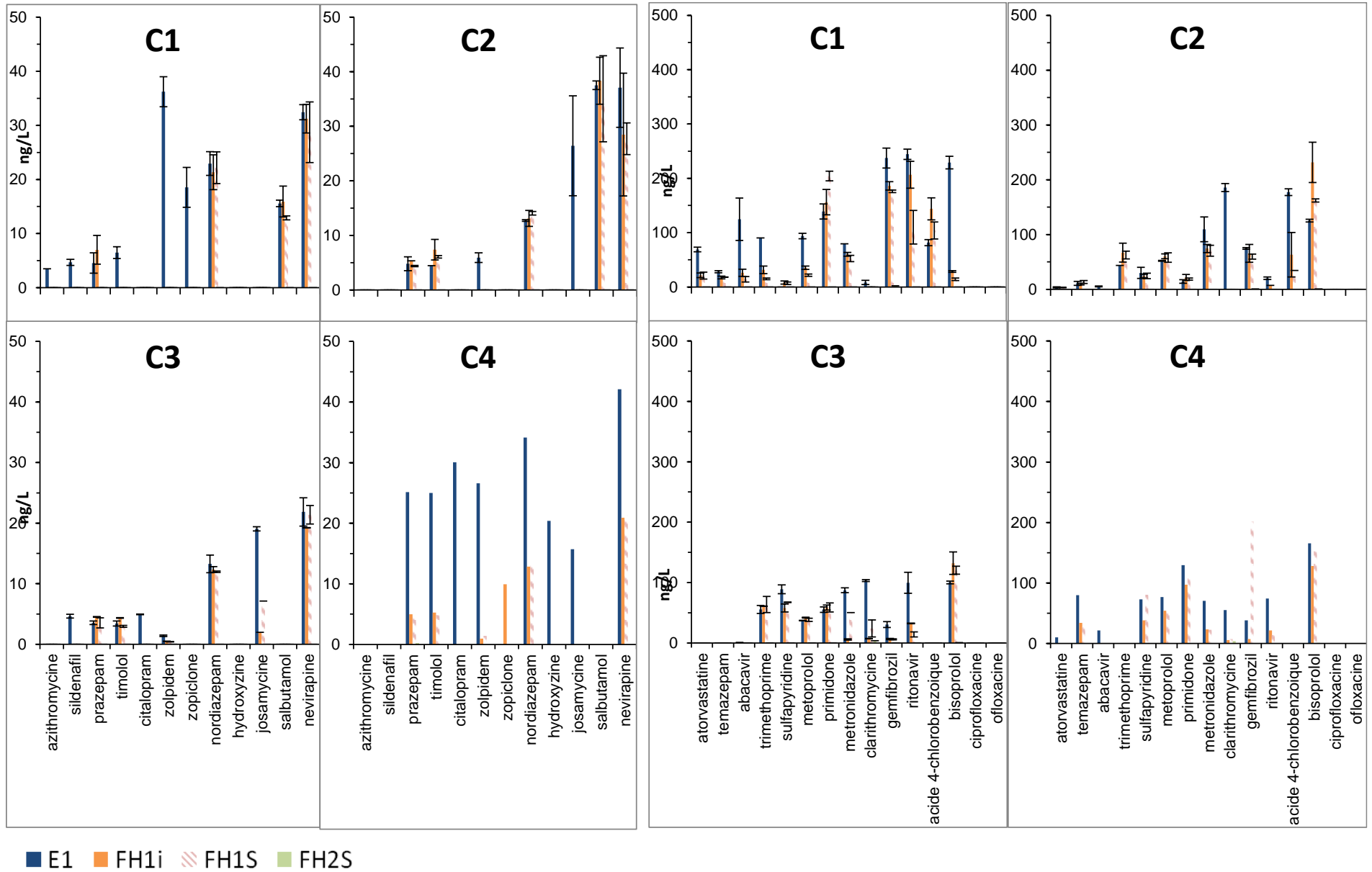


Figure 58 : Concentration moyenne en pharmaceutiques dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV non-nitrifiée (E2), et d'eau de sortie des ZRV prairie 2 (P2S) et fossé F2 (F2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)



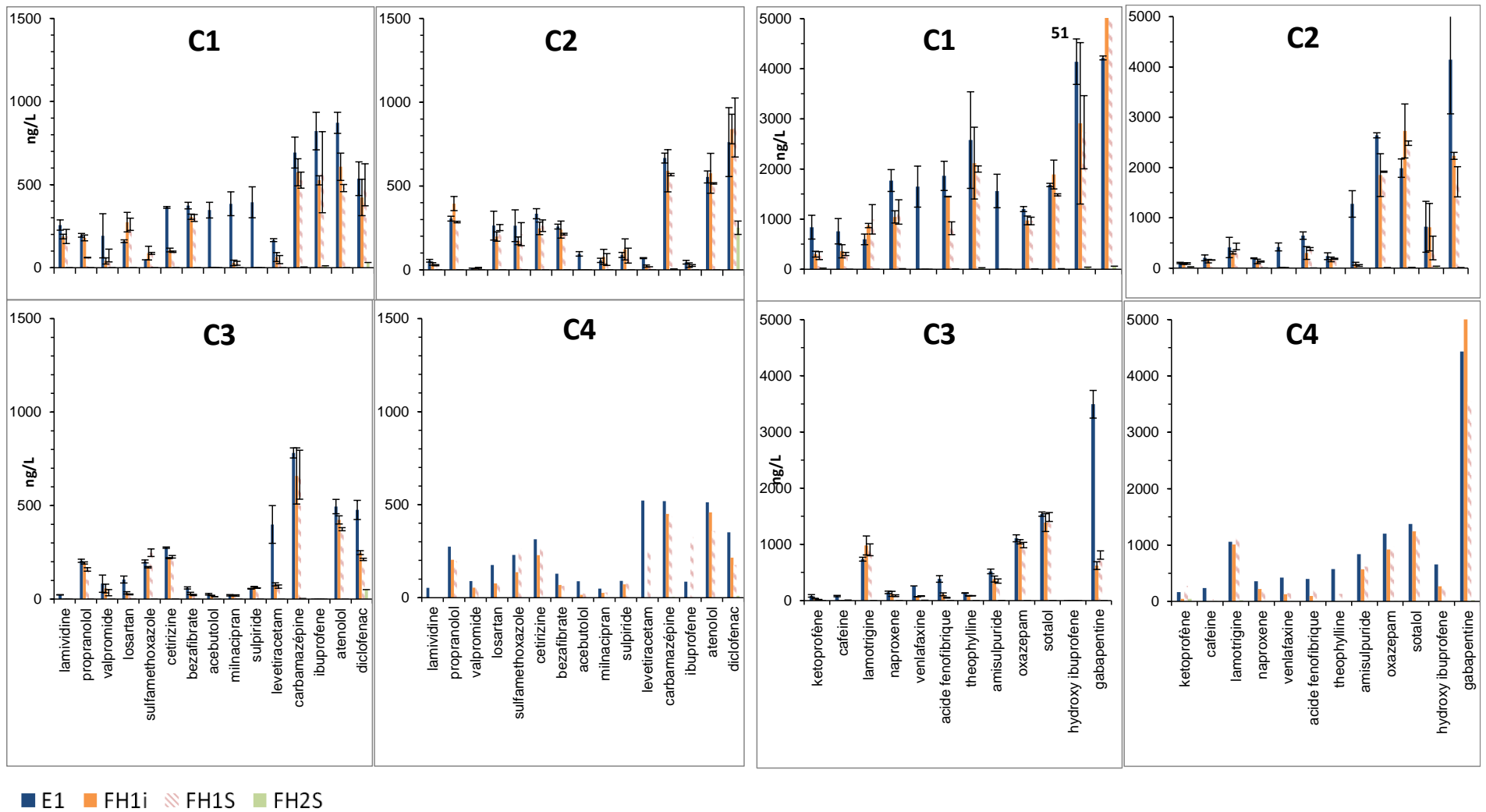


Figure 59 : Concentration moyenne en pharmaceutiques dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV nitrifiée (E1), au point intermédiaire (FH1i) et en sortie (FH1S) du filtre horizontal 1 et en sortie du filtre horizontal 2 (FH2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

- **Concentrations mesurées dans les eaux du sol :**

Les eaux du sol de la ZRV ont été prélevées au moyen de bougies poreuses. L'innocuité des bougies poreuses a pu être vérifiée pour les pharmaceutiques, mais il avait montré un risque d'altération pour la fluoxétine (cf. Annexe 3).

Lors de la campagne C1, les prélèvements issus de chacune des 3 bougies poreuses de chaque pilote ont été mélangés pour former un seul échantillon par pilote. Pour C1, les concentrations affichées sur les graphiques présentés ci-dessous correspondent à cette concentration moyennée et sont identiques pour les 3 points de prélèvements. Lors des campagnes C3 et C4 n'ont pas tous été prélevés (ex. F11, P21, P22 et F21 ; P22, P23, F21 et F22). Les autres résultats qui n'apparaissent pas sur les graphiques ne sont pas quantifiés.

Les Figure 60 et Figure 61 représentent les concentrations en pharmaceutiques en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée E1, et dans les eaux du sol des ZRV prairie 1 et fossé 1. Les Figure 62 et la Figure 63 représentent les concentrations en pharmaceutiques en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée E2, et dans les eaux du sol des ZRV prairie 2 et fossé 2.

Les concentrations diminuent au passage de l'eau dans le sol des pilotes de ZRV pour tous les pharmaceutiques. Les évolutions des concentrations en pharmaceutiques en phase dissoute sont comparables entre les eaux du sol de la prairie 1 et celles du fossé 1, ainsi qu'entre les eaux du sol de la prairie 2 et celles du fossé 2.

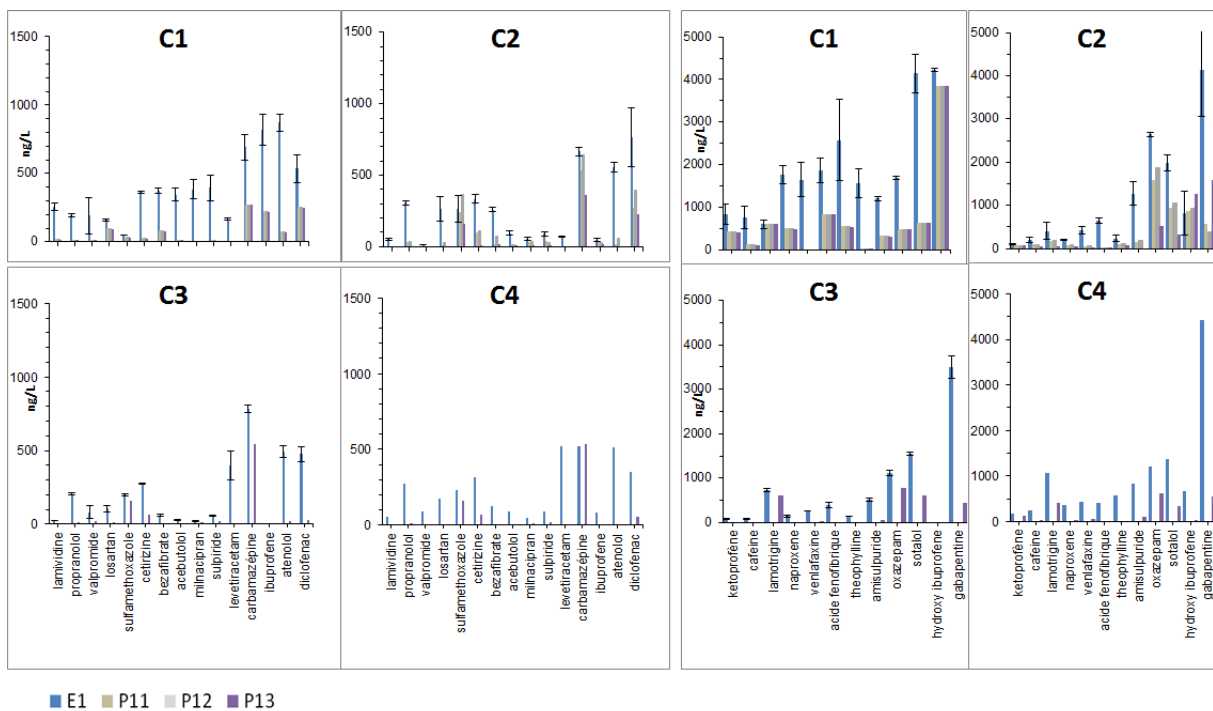
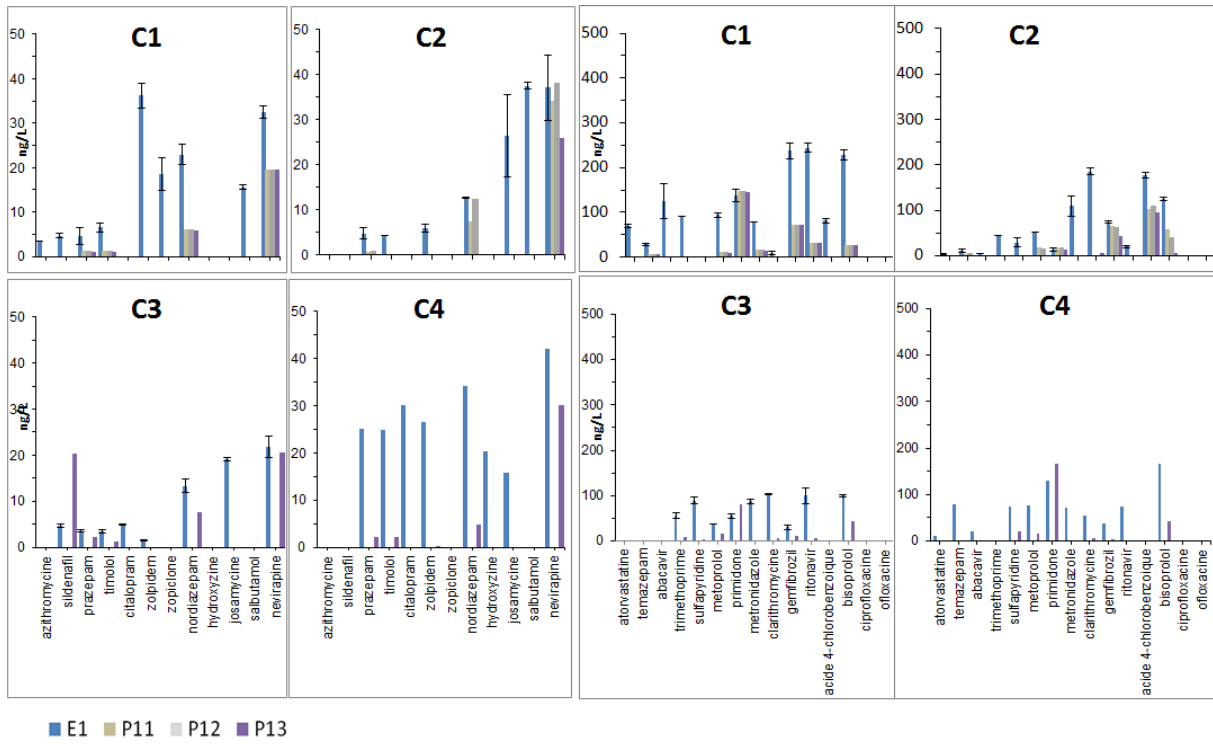
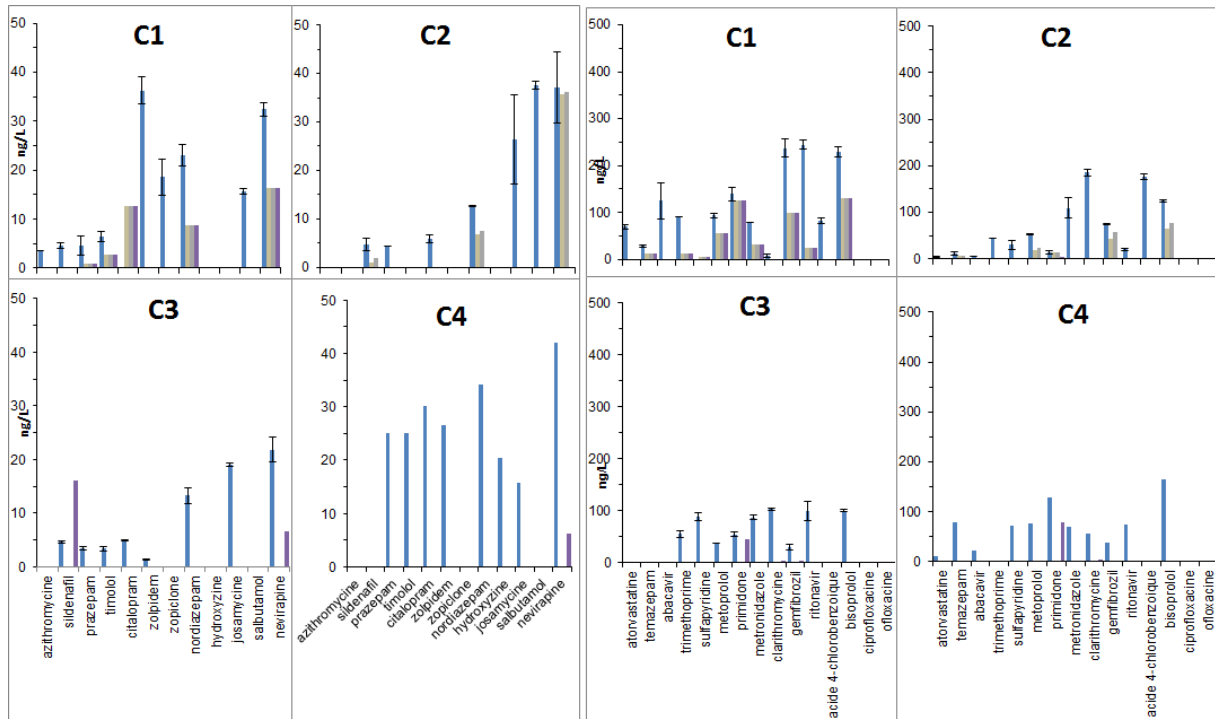
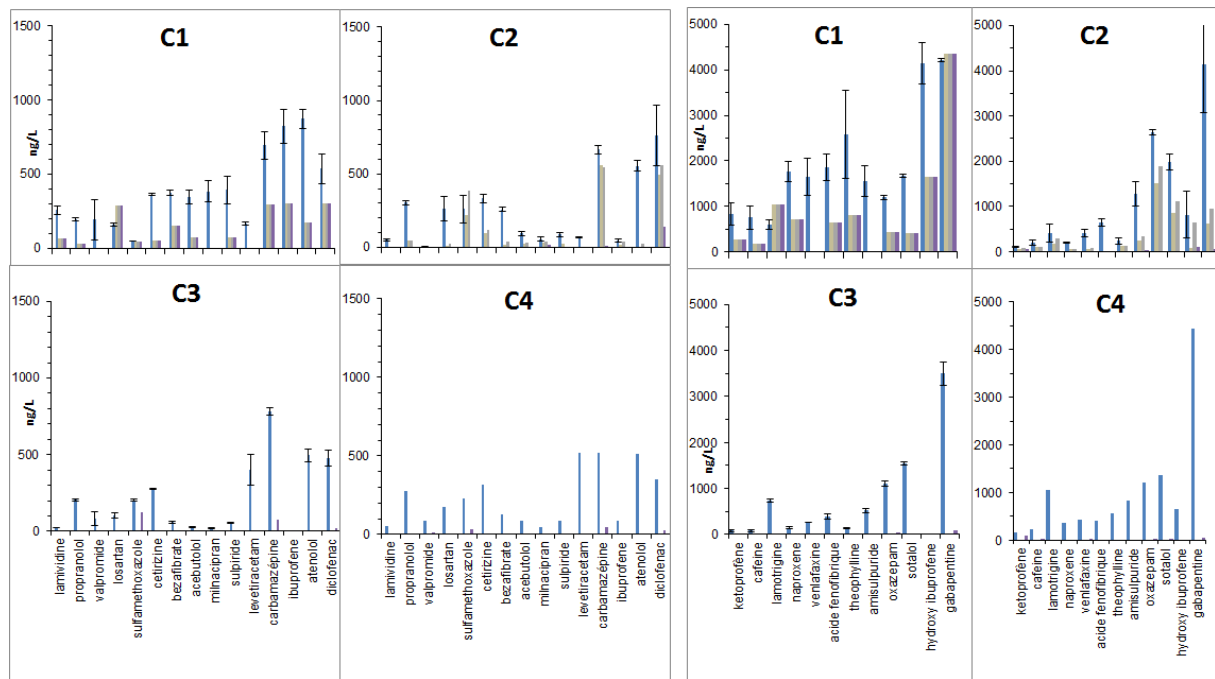


Figure 60 : Concentration moyenne en pharmaceutiques dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 1 (P11, P12 et P13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage



■ E1 ■ F11 ■ F12 ■ F13



■ E1 ■ F11 ■ F12 ■ F13

Figure 61 : Concentration moyenne en pharmaceutiques dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne ± écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 1 (F11, F12 et F13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

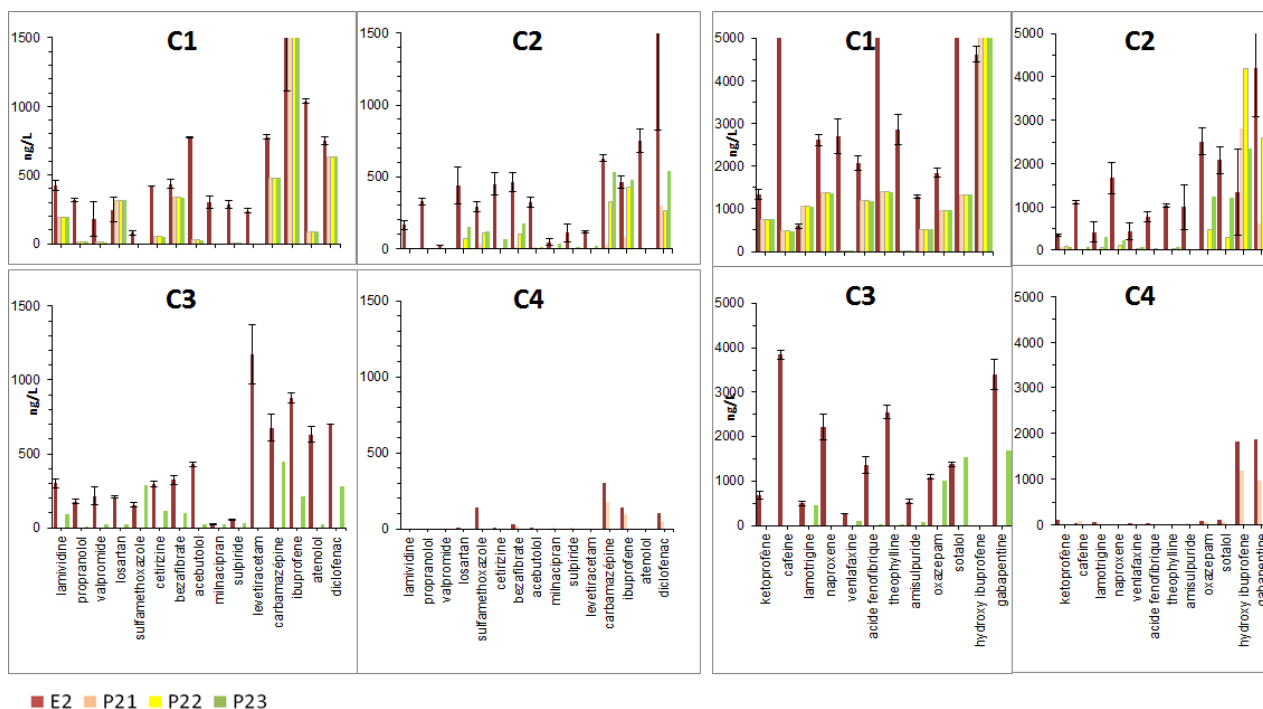
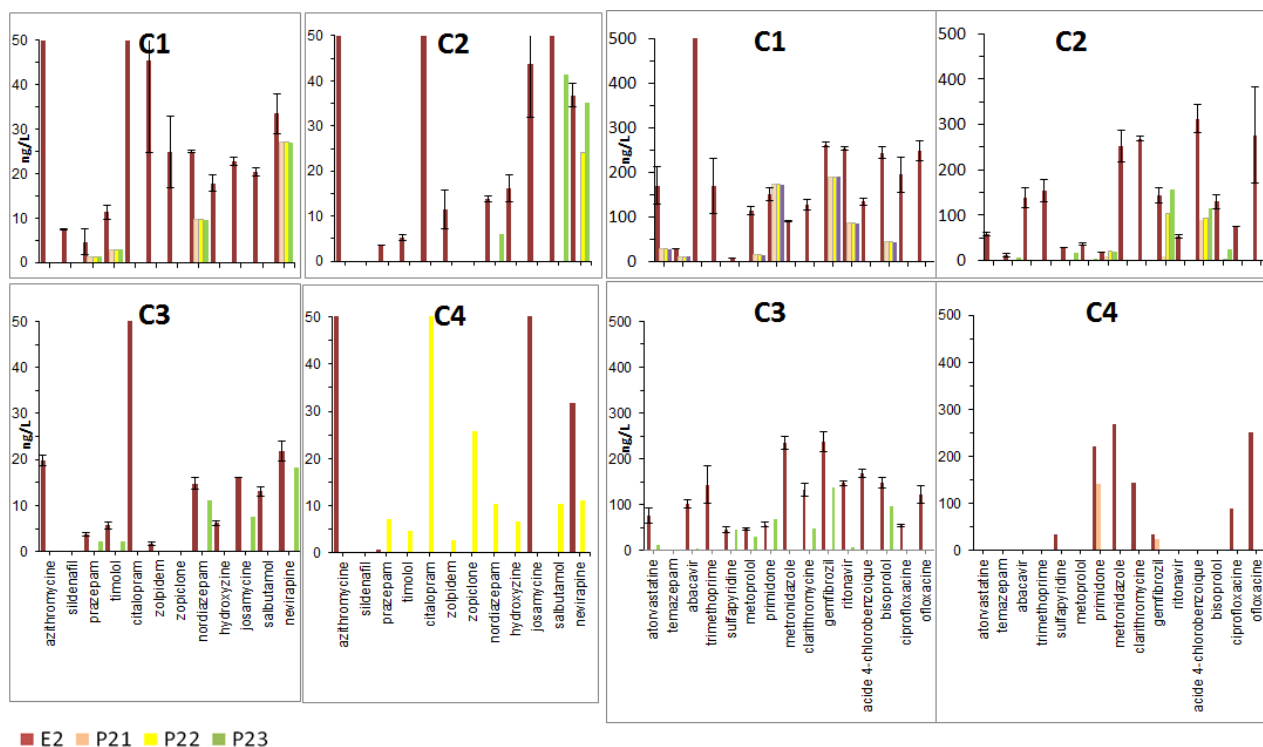


Figure 62 : Concentration moyenne en pharmaceutiques dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 2 (P21, P22 et P23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

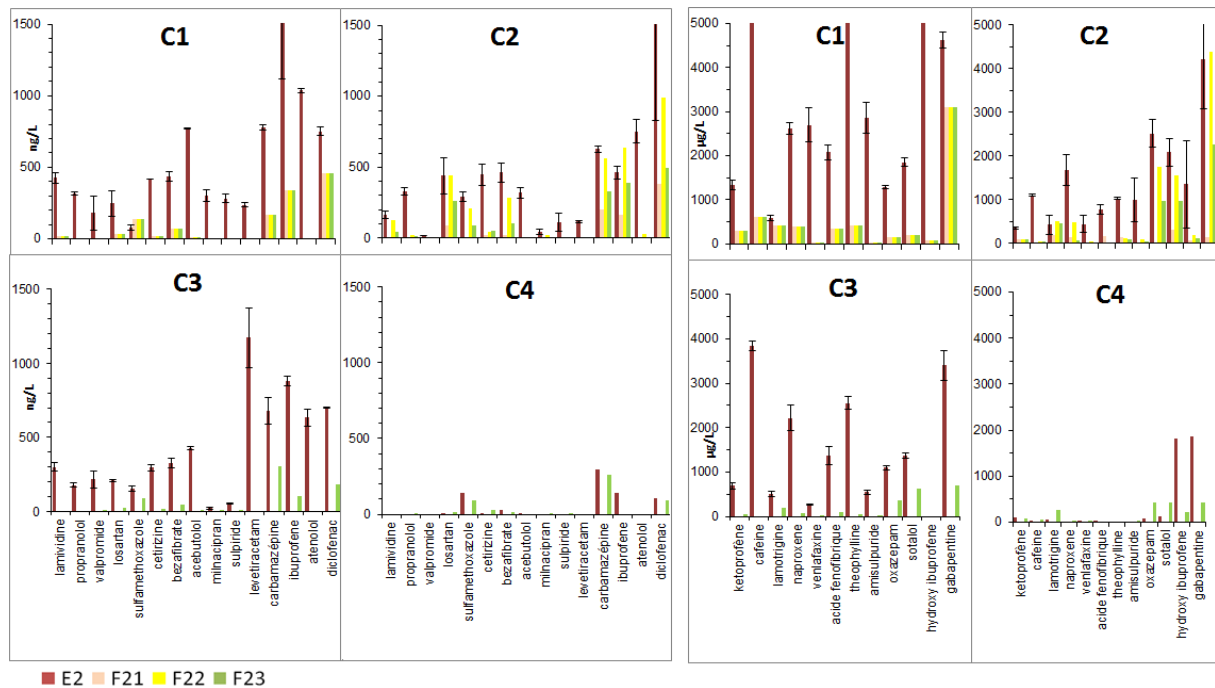
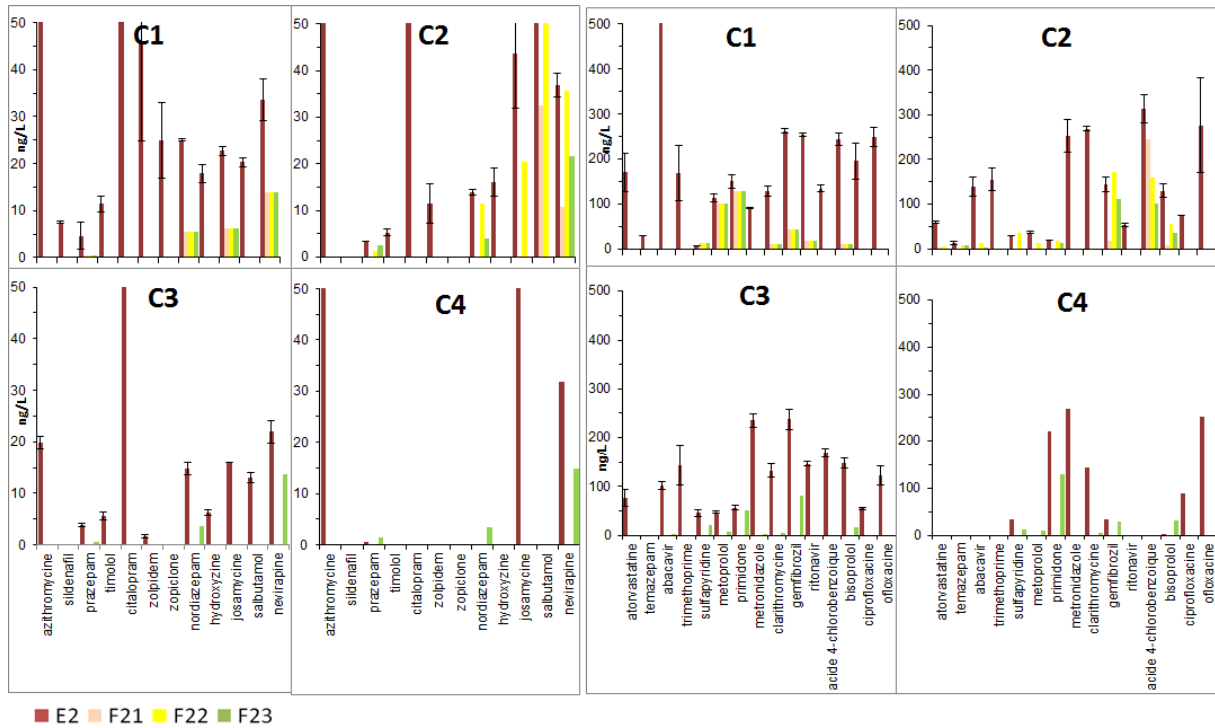


Figure 63 : Concentration moyenne en pharmaceutiques dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 2 (F21, F22 et F23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

- **Conclusion**

Trente-quatre des 56 pharmaceutiques analysés ont toujours été quantifiés dans les 2 types d'effluents d'entrée de ZRV. 12 pharmaceutiques ont eu des concentrations de l'ordre de 1000 ng/L, voire supérieure pour 2 d'entre eux ; 12 autres ont eu des concentrations dans la gamme 100 à 1000 ng/L ; les autres ont eu des concentrations inférieures à 100 ng/L. Pour une quinzaine de pharmaceutiques partiellement dégradables, les concentrations mesurées sont plus faibles dans l'eau nitrifiée (E1) que dans le rejet de la station sans nitrification (E2). En revanche, les concentrations moyennes sont similaires pour une trentaine d'autres pharmaceutiques plus réfractaires au traitement biologique.

Dans l'eau de surface des prairies et fossés, on observe peu de modifications des concentrations (<30%) pour un grand nombre de pharmaceutiques. Quelques-uns ont eu des concentrations un peu plus élevées (relargage). Pour les ZRV alimentées par l'eau non-nitrifiée, les concentrations de quelques pharmaceutiques diminuent entre 30% et 50% (gemfibrozil, ritonavir, aténolol, diclofénac, gabapentine, caféine, acide fénofibrique, naproxène, clarithromycine, théophylline, ofloxacine). On n'observe pas d'augmentation de concentration au passage dans les ZRV alimentées par E2. En revanche, au passage dans le sol, les concentrations diminuent pour tous les pharmaceutiques.

Dans les filtres horizontaux remplis de zéolite et d'argile expansée, les concentrations de certains pharmaceutiques diminuent d'environ 30 à 50% pour certains pharmaceutiques (gabapentine, diclofénac, levetiracétam). Au passage dans le filtre à charbon actif, les concentrations en pharmaceutiques diminuent très fortement et les concentrations dans les sorties sont pour la plupart inférieures aux limites de quantification (sauf diclofénac).

VII.2.6 Concentrations en perfluorés (PFA)

Les perfluorés PFA ont été analysés en phase dissoute des échantillons d'eau pour les 4 campagnes d'échantillonnage.

- Composition des eaux d'entrée de ZRV (E1 et E2)

La Figure 64 présente la fréquence de quantification des PFA en phase dissoute pour E1 et E2. Parmi les 9 perfluorés (PFA) analysés, 5 ont toujours été quantifiés dans la phase dissoute des deux entrées de ZRV (PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFOS) et un a été quantifié dans 80% des échantillons (PFNA). Un des PFA a été quantifié dans 20% des échantillons (FOSA), et deux n'ont jamais été quantifiés (PFUnA, PFDoA). La suite du document présente donc les résultats pour 6 des 9 PFA.

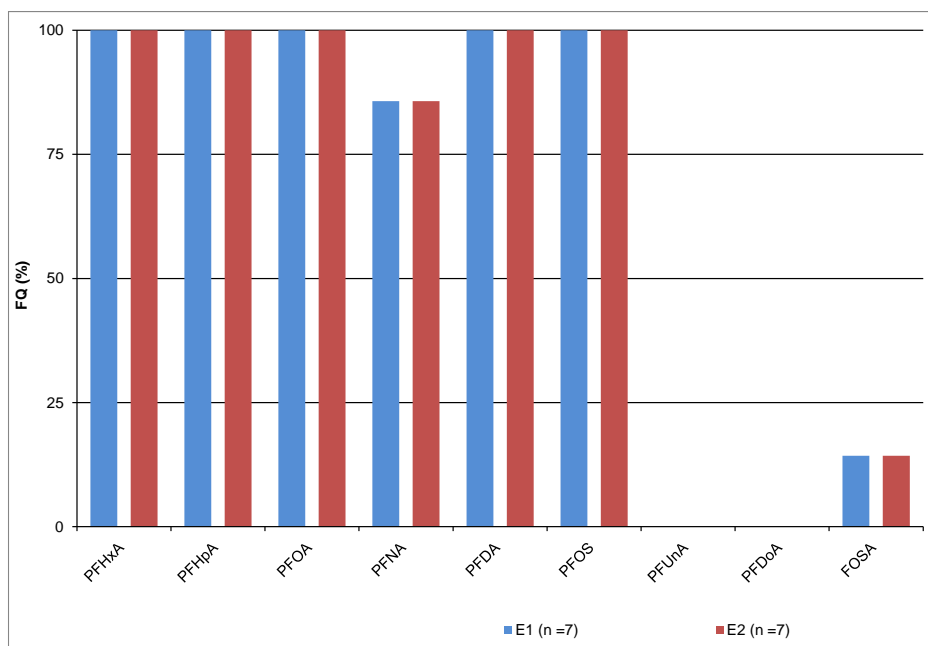


Figure 64 : Fréquence de quantification des perfluorés dans la phase dissoute en entrée E1 (eau nitrifiée) et E2 (eau non nitrifiée) de ZRV

La Figure 65 représente les concentrations en PFA en phase dissoute obtenues dans les entrées E1 et E2 de ZRV lors des 4 campagnes d'échantillonnage. Le PFOS, connu pour être produit par la dégradation de certains perfluorés, a eu le niveau de concentration le plus élevé avec des concentrations comprises entre 10 et 20 ng/L pour E1, 15 à 25 ng/L pour E2. PFHxA et PFOA ont eu des concentrations comprises entre 5 et 10 ng/L avec des valeurs voisines prises par E1 et E2. PFHpA, PFD1 et PHNA ont eu des concentrations inférieures à 5 ng/L indifféremment pour E1 et E2.

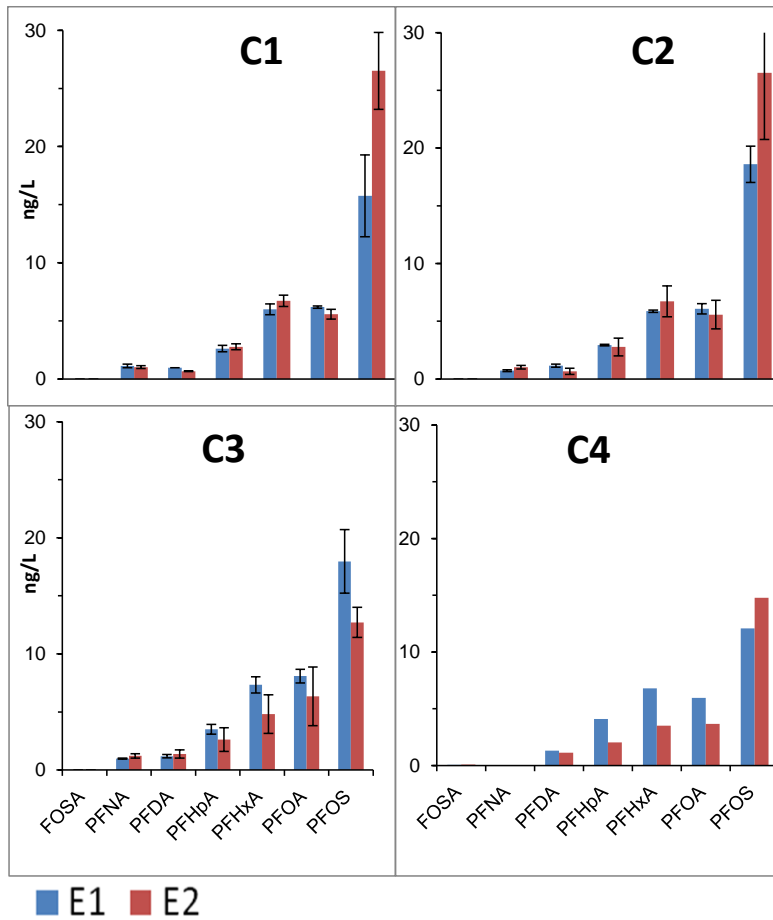


Figure 65 : Concentration moyenne en perfluorés (PFA) en phase dissoute (ng/L) en entrées E1 et E2 de ZRV pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

La variation journalière des concentrations en phase dissoute est inférieure à 20% dans les eaux d'entrée E1 pour chaque campagne C1, C2 et C3. Elle est inférieure à 40 % dans les eaux d'entrée E2 pour chaque campagne C1, C2 et C3. Entre les 4 campagnes de prélèvement, la variation des concentrations dissoutes en PFA est restée inférieure à 20 % dans E1, et inférieure à 40% dans E2 comme le montre le Tableau 16.

Tableau 16 : Concentrations moyennes en perfluorés en phase dissoute en entrée ZRV E1 et E2 et variations (RSD) entre les 4 campagnes d'échantillonnage. (jaune : RSD > 50 % ; classement par RSD croissant)

	E1 - Variations C1, C2, C3, C4				E2 - Variations C1, C2, C3, C4		
	Moyenne (ng/L)	Ecart type	RSD (%)		Moyenne (ng/L)	Ecart type	RSD (%)
FOSA	0,1	NC	NC	FOSA	0,1	NC	NC
PFNA	0,9	0	22,9	PFNA	1,0	0	28,3
PFDA	1,1	0	14,5	PFDA	1,0	0	38,6
PFHpA	3,2	1	19,5	PFHpA	3,0	1	36,0
PFHxA	6,5	1	13,0	PFHxA	6,1	2	35,5
PFOA	6,7	1	16,0	PFOA	5,9	2	33,8
PFOS	16,7	4	21,6	PFOS	20,5	8	37,8

- Concentrations mesurées dans les sorties des ZRV prairies et fossés (eau de surface)

ZRV alimentée par l'eau nitrifiée E1 : Prairie 1 et Fossé 1

Les concentrations en PFA en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée nitrifiée (E1), et dans les sorties de la prairie 1 (P1S) et du fossé 1 (F1S) sont représentées dans la Figure 66.

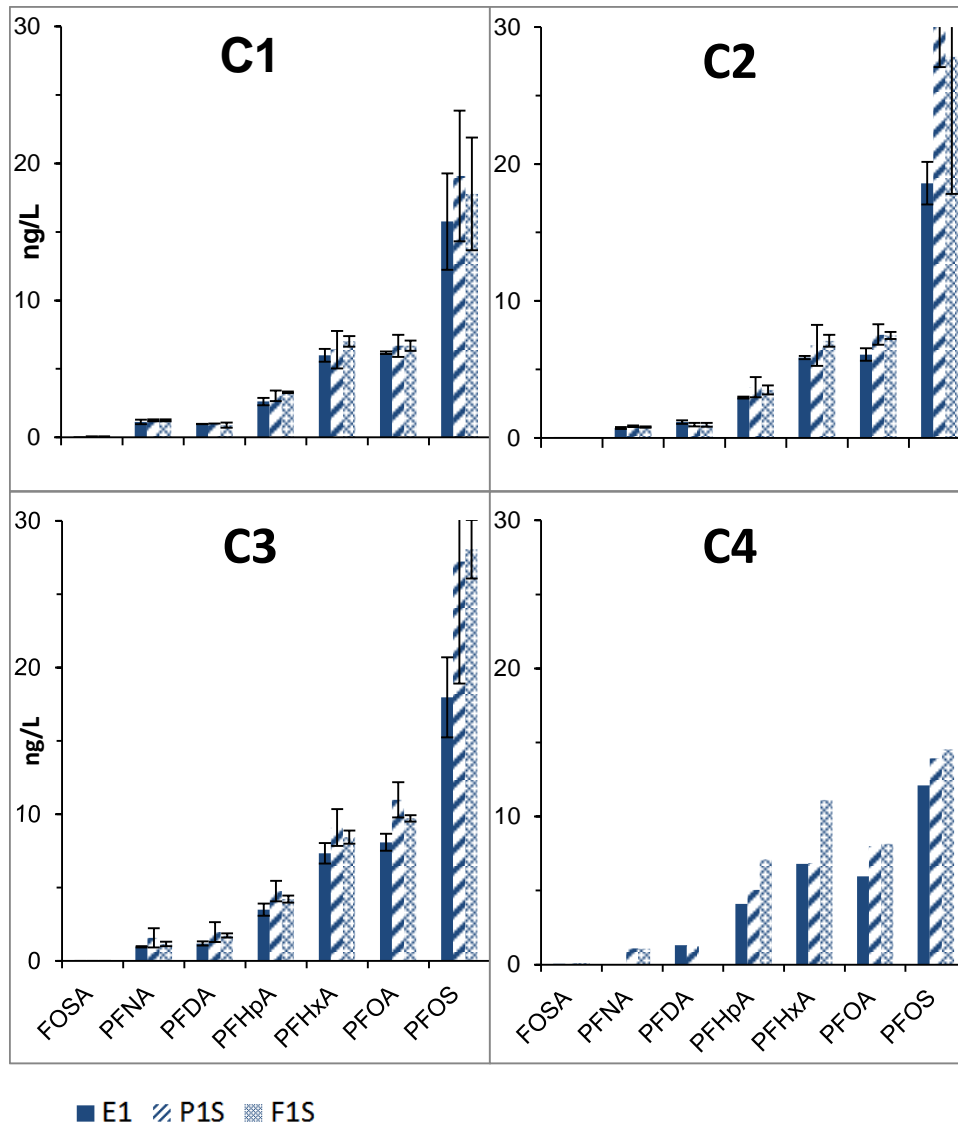


Figure 66 : Concentration moyenne en perfluorés dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée de ZRV (E1), et d'eau de sortie des ZRV prairie 1 (P1S) et fossé 1 (F1S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage. (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

Lors de la campagne C1, on observe des de faibles évolutions de concentrations en PFA entre les 3 points d'échantillonnage de surface des ZRV alimentée par l'eau nitrifiée E1. Pour les 3 autres campagnes, on observe des augmentations des concentrations en PFA dissous entre E1 et les sorties de surface, augmentation de quelques ng/L pour PFNA, PFDA, PFHpA, PFHxA et PFOA, à +10 ng/L pour le PFOS.

ZRV alimentée par l'eau non-nitrifiée E2 : Prairie 2 et Fossé 2

Les concentrations en PFA en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée non-nitrifiée (E2), et dans les sorties de la prairie 2 (P2S) et du fossé 2 (F2S) sont représentées dans la Figure 67.

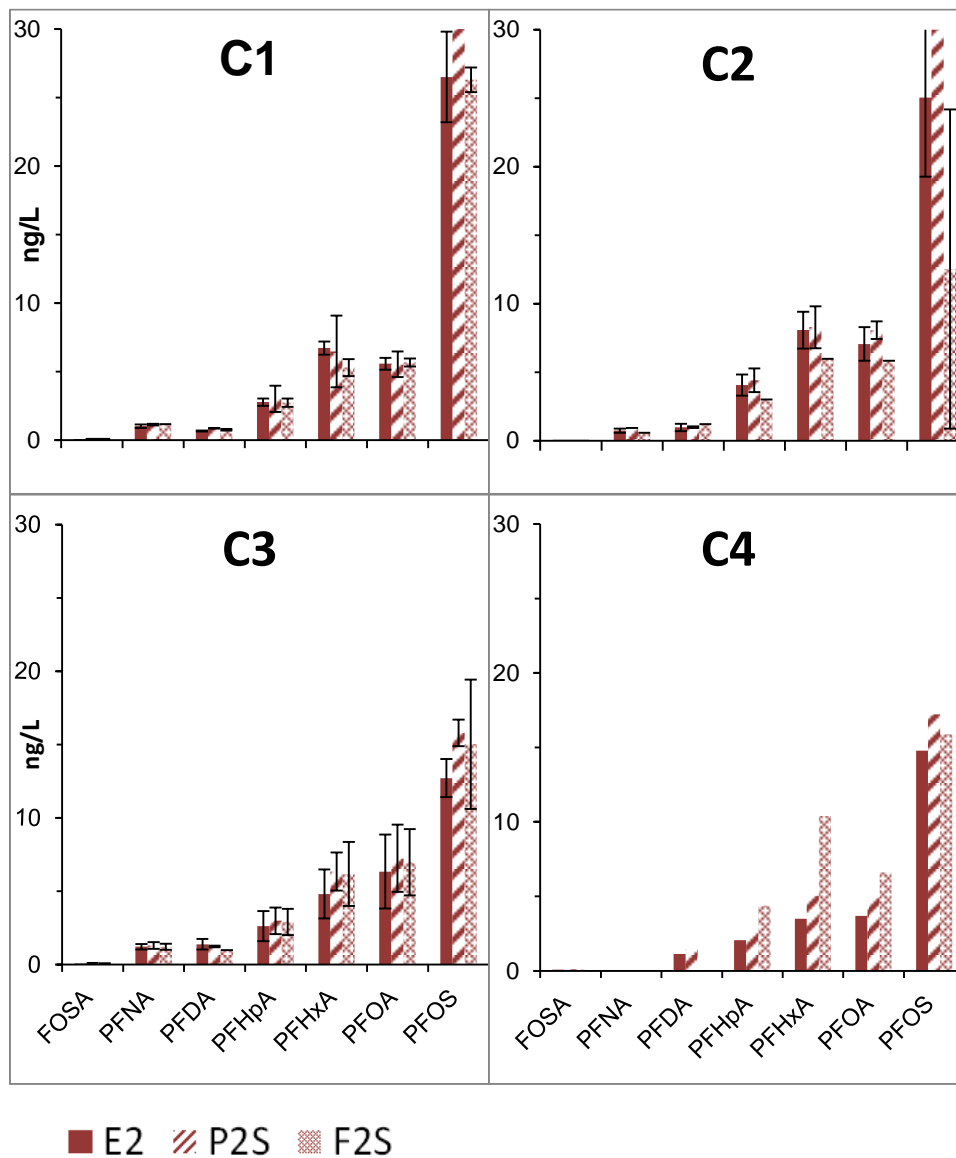


Figure 67 : Concentration moyenne en perfluorés dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV non-nitrifiée (E2), et d'eau de sortie des ZRV prairie 2 (P2S) et fossé F2 (F2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

On observe de faibles évolutions des concentrations en PFA entre les 3 points d'échantillonnage de surface des ZRV alimentée par l'eau non-nitrifiée E2 pour PFNA, PFDA, PFHpA, PFHxA et

PFOA. Seules les concentrations en PFOS sont différentes entre E2 et les sorties de surface, tendance à la hausse pour C3 et C4, à la hausse pour P2S et à la baisse pour F2S pour C1 et C2.

- Concentrations mesurées dans les sorties de ZRV : filtres horizontaux avec adsorbants

La Figure 68 représente les concentrations en perfluorés en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée nitrifiée E1, au point intermédiaire (FH1i) et en sortie du filtre 1 (FH1S) ou en sortie du filtre 2 (FH2S). Le filtre horizontal 1 est composé de zéolite dans sa première moitié puis d'argile expansée. Les échantillons FH1i ont été prélevés après la zéolite et représentent donc l'efficacité de ce matériau seul. Les échantillons FH1S ont été prélevés en sortie de filtre horizontal 1 et représentent l'ensemble zéolite + argile expansée. Le filtre horizontal 2 FH2S est composé de charbon actif.

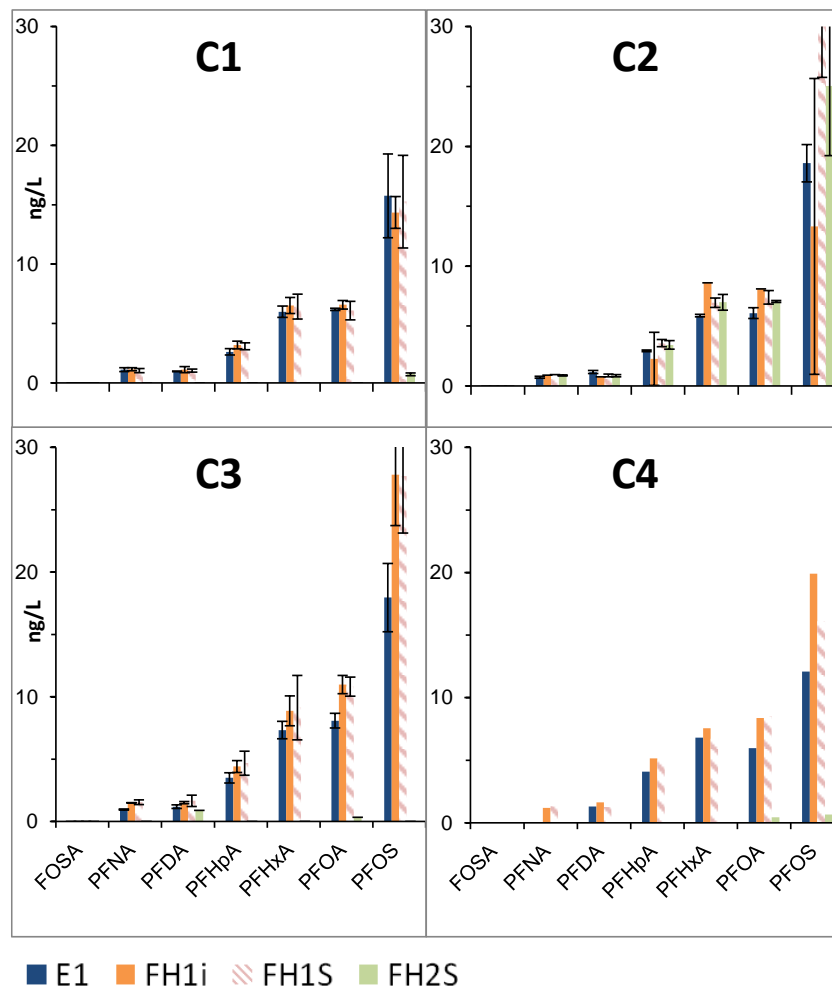


Figure 68 : Concentration moyenne en perfluorés dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée de ZRV nitrifiée (E1), au point intermédiaire (FH1i) et en sortie (FH1S) du filtre horizontal 1 et en sortie du filtre horizontal 2 (FH2S) pour les 4 campagnes d'échantillonnage (Les barres d'erreur affichées en C1, C2 et C3 correspondent à l'écart moyen calculé entre J1 et J2)

Au passage dans les filtres horizontaux zéolite et argile, les concentrations de la plupart des PFA restent inchangées lors des campagnes C1 et C2, à l'exception du PFOS dont la concentration est inchangée lors de C1, mais diminue au passage dans la zéolite et augmente au passage dans l'argile expansée. On observe une tendance à l'augmentation des concentrations lors des campagnes C3 et C4, de quelques ng/L sauf pour le PFOS (+10 ng/L).

Au passage dans le filtre à charbon actif, les concentrations sont réduites pour tous les perfluorés, atteignant quelques ng/L y compris pour le PFOS (campagnes C1, C2 et C4). On n'observe aucune diminution des concentrations lors de la campagne C2.

- Concentrations mesurées dans les eaux du sol des ZRV prairie et fossé

Les eaux du sol de la ZRV ont été prélevées au moyen de bougies poreuses. L'innocuité des bougies poreuses a pu être vérifiée pour les perfluorés (cf. Annexe 2).

Lors de la campagne C1, les prélèvements issus de chacune des 3 bougies poreuses de chaque pilote ont été mélangés pour former un seul échantillon par pilote. Pour C1, les concentrations affichées sur les graphiques présentés ci-dessous correspondent à cette concentration moyennée et sont identiques pour les 3 points de prélèvements. Lors des campagnes C3 et C4 n'ont pas tous été prélevés (ex. F11, P21, P22 et F21 ; P22, P23, F21 et F22). Les autres résultats qui n'apparaissent pas sur les graphiques ne sont pas quantifiés.

Les Figure 69 et Figure 70 représentent les concentrations en perfluorés en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée E1, et dans les eaux du sol des ZRV prairie 1 et fossé 1. Les Figure 71 et la Figure 72 représentent les concentrations en perfluorés en phase dissoute mesurées dans l'eau d'entrée E2, et dans les eaux du sol des ZRV prairie 2 et fossé 2. On observe que les évolutions de concentrations sont faibles, et sont sensiblement comparables les eaux du sol des prairies et les eaux du sol des fossés.

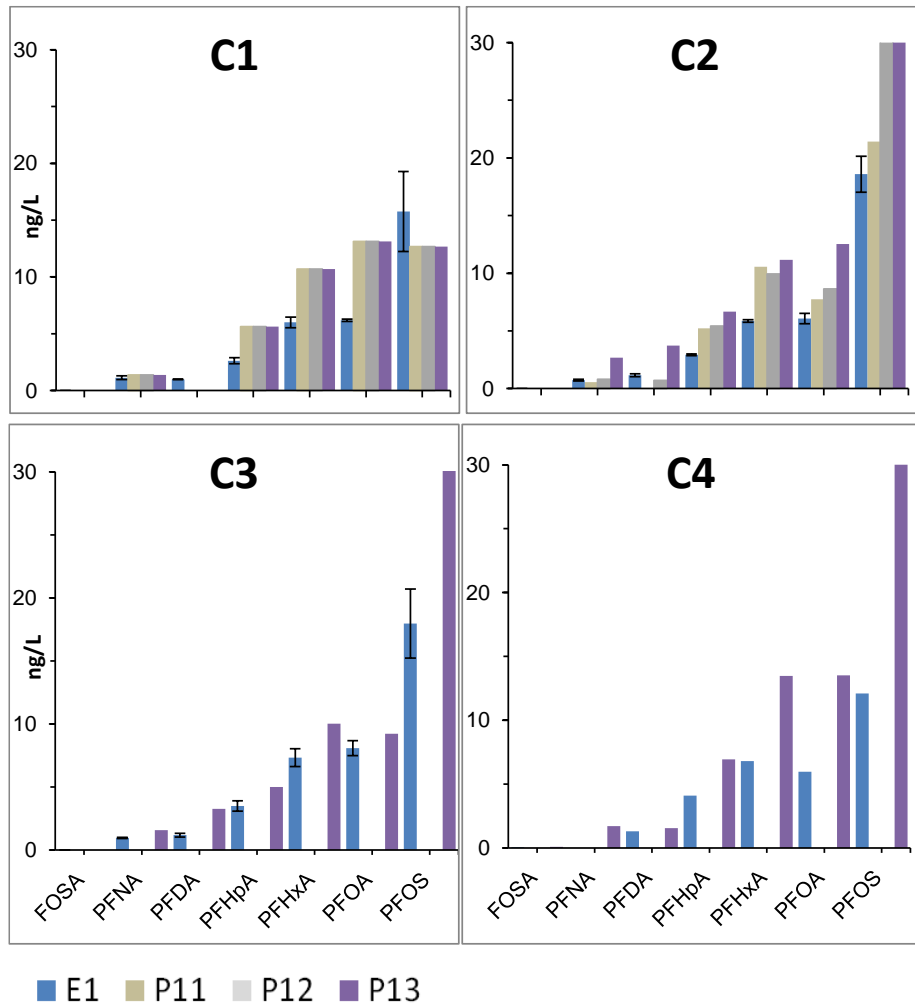


Figure 69 : Concentration moyenne en perfluorés dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 1 (P11, P12 et P13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

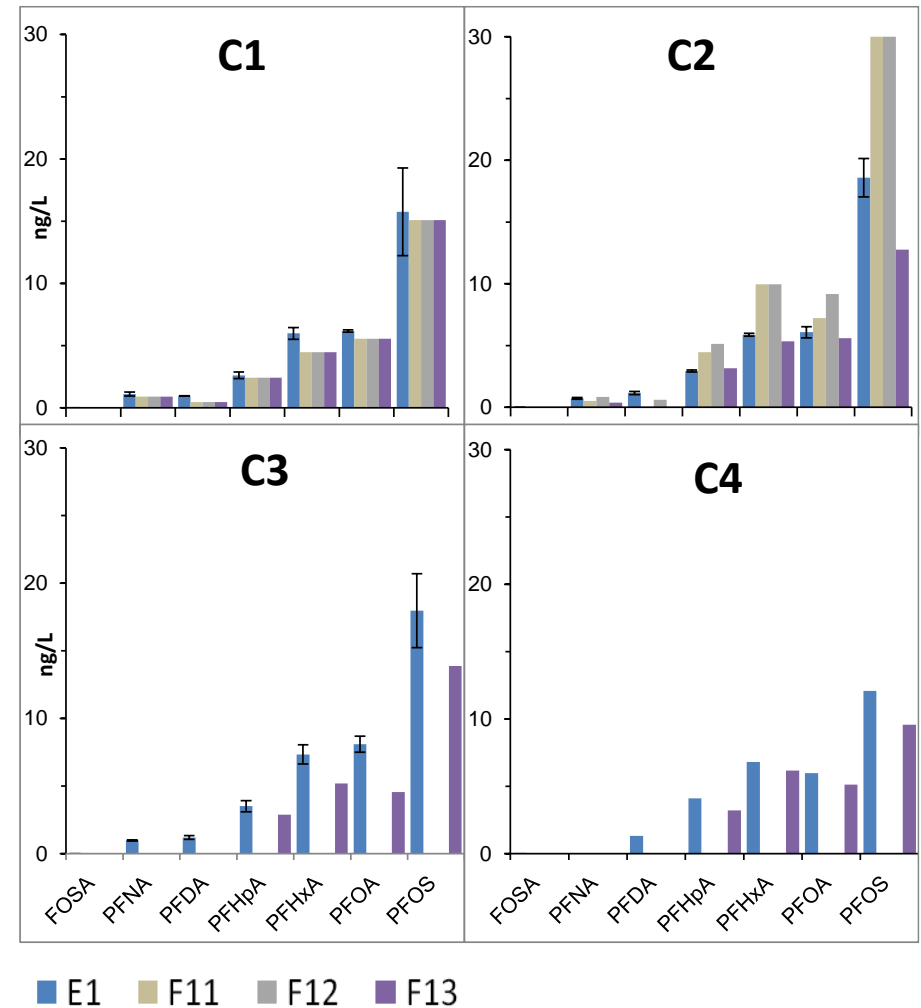


Figure 70 : Concentration moyenne en perfluorés dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée nitrifiée E1 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 1 (F11, F12 et F13) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

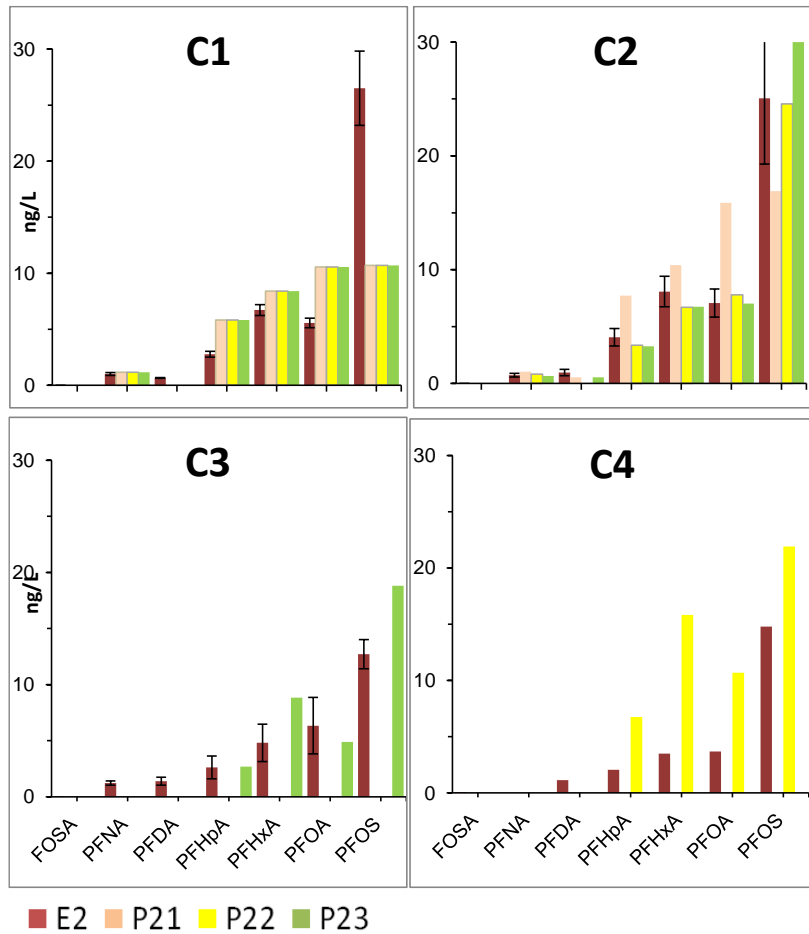


Figure 71 : Concentration moyenne en perfluorés dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol de la prairie 2 (P21, P22 et P23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

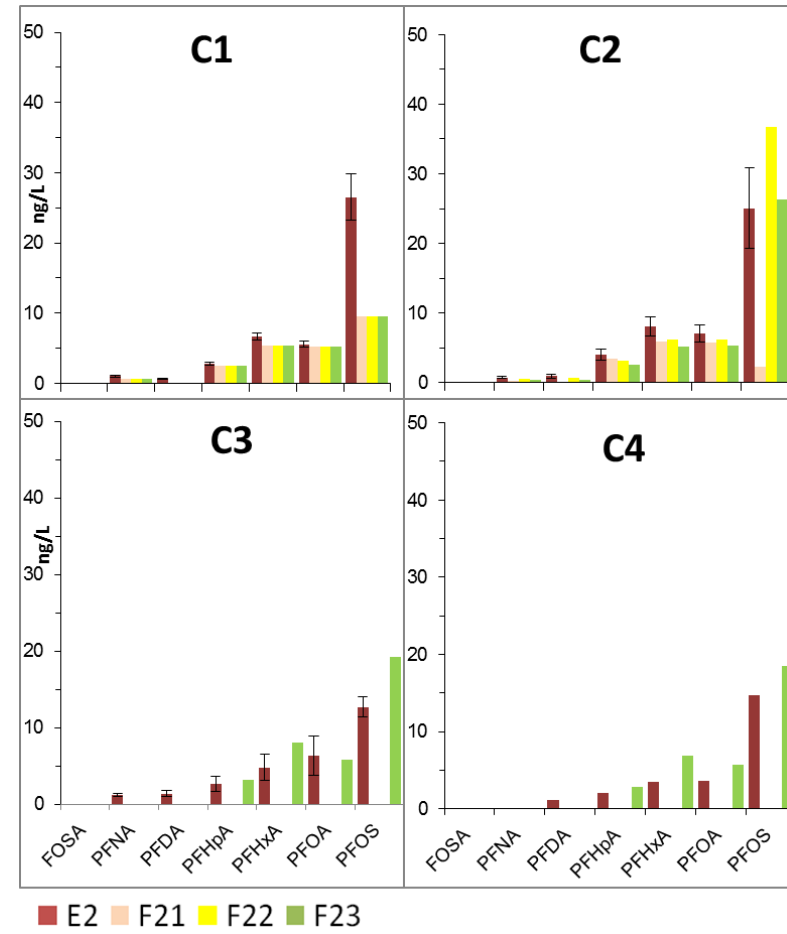


Figure 72 : Concentration moyenne en perfluorés dans les phases dissoutes (ng/L) des échantillons d'eau d'entrée non-nitrifiée E2 (moyenne \pm écart moyen) et dans les eaux du sol du fossé 2 (F21, F22 et F23) pour les 4 campagnes d'échantillonnage

- **Conclusion**

Cinq des neuf perfluorés analysés ont été quantifiés dans les eaux d'entrée des ZRV. Le PFOS a eu le niveau de concentration le plus élevé (10 à 25 ng/L). Les autres PFA ont eu des concentrations comprises entre 5 et 10 ng/L (PFHxA, PFOA), voire inférieures à 5 ng/L (PFHpA, PFD1, PHNA) indifféremment pour E1 et E2. Les évolutions des concentrations n'ont pas été les mêmes lors des 4 campagnes. Lors du démarrage des ZRV (campagne C1), on observe peu d'évolution des concentrations en PFA en surface des ZRV alimentée par l'eau nitrifiée (E1) ou non-nitrifiée (E2). Pour les 3 autres campagnes, on observe des augmentations des concentrations en PFA dissous de quelques ng/L pour la plupart des PFA avec une augmentation plus marquée pour le PFOS (+10 ng/L). Au passage dans le filtre à charbon actif, les concentrations sont réduites pour tous les perfluorés. Au passage dans le sol, les évolutions de concentrations sont faibles, et sont sensiblement comparables pour les prairies et les fossés.

VII.3 Rendements d'élimination calculés

Cette partie présente les rendements d'élimination des différentes familles de micropolluants étudiées lors des 4 campagnes d'échantillonnage (C1 à C4). Elle présente d'abord, pour chacun des 3 procédés Fossés, Prairies et Autres, le nombre de micropolluants pour plusieurs catégories de rendements, pour l'eau de surface seule, et pour l'eau de surface et l'eau du sol (noté « Eau+Sol » dans la suite). Enfin, cette partie présente les valeurs chiffrées des rendements obtenus pour une sélection de substances choisies soit en raison de leur appartenance à la réglementation, soit parce que leur comportement est connu. Les résultats de rendements d'élimination sont alors calculés. Ils ont été calculés en prenant en compte l'incertitude analytique différente dans les gammes de concentrations comprises entre LQ et 5*LQ, et celles supérieures à 5*LQ (Choubert et al., 2014).

Note : Le terme 'élimination' qualifie la disparition, plus ou moins intense, du compartiment eau pour le micropolluant recherché. Il ne tient pas compte des produits de dégradation éventuels.

VII.3.1 Catégories de rendements et évolution dans le temps

Pour chacune des campagnes C1 (t0) à C4 (t = 27 mois), les nombres de micropolluants constituant les différentes catégories de rendements d'élimination < 30%, 30-70%, 70-90% et >90% ont été calculées pour les 6 ZRV. Une représentation graphique est fournie pour les eaux de surface (Figure 73), puis pour l'association eau de surface + eau du sol (Figure 74). Dans cette partie, une présentation qualitative a été privilégiée, les valeurs numériques de rendements étant présentées par micropolluant dans la partie VII.2.

Au passage dans la Prairie 1 ou dans le Fossé 1, la majorité des micropolluants (60 à 80) a eu des rendements d'élimination inférieurs à 30%. Quelques micropolluants (10 à 20) ont eu des rendements intermédiaires (30-70%). Trois à dix micropolluants ont eu des rendements compris

entre 70 et 90%. Si l'on considère l'eau qui s'infiltré dans le calcul de rendement, alors les nombres de rendement des catégories 30-70% et 70-90% augmentent (campagne C1 et C3 pour la prairie 1). A contrario, lorsque l'infiltration est très faible, la répartition du nombre de rendement d'élimination parmi les différentes catégories change peu pour le Fossé 1, ainsi que pour les campagnes C2 et C4 de la Prairie 1.

La majorité des micropolluants étudiés (40 à 60) ont eu des rendements d'élimination inférieurs à 30% au passage respectivement dans la Prairie 2 et le Fossé 2. L'autre majorité des micropolluants a eu des rendements intermédiaires (30-70%). Quelques micropolluants (3 à 10) ont eu des rendements compris entre 70 et 90%. L'infiltration ayant été faible dans la Prairie 2 et le Fossé 2, la répartition du nombre de rendements d'élimination parmi les différentes catégories change peu lorsque l'on prend en compte la modification des concentrations lors de l'infiltration de l'eau.

Au passage dans le filtre horizontal 1 remplis de matériaux adsorbants alternatifs (zéolite, puis argile), on observe que 20 à 30 des micropolluants étudiés ont eu des rendements d'élimination intermédiaires compris entre 30 et 70%. Environ 5 micropolluants ont eu des rendements compris entre 70 et 90% ceci grâce aux matériaux rapportés adsorbants alternatifs. Le filtre horizontal 2 construit à base de charbon actif en grain a retenu de nombreux micropolluants avec des rendements compris entre 70 et 90% pour 10 à 25 micropolluants, et >90% pour 50 à 70 des micropolluants étudiés. Les rendements d'élimination restent intermédiaires pour une dizaine de micropolluants, et elle est très faible pour une quinzaine d'autres micropolluants.

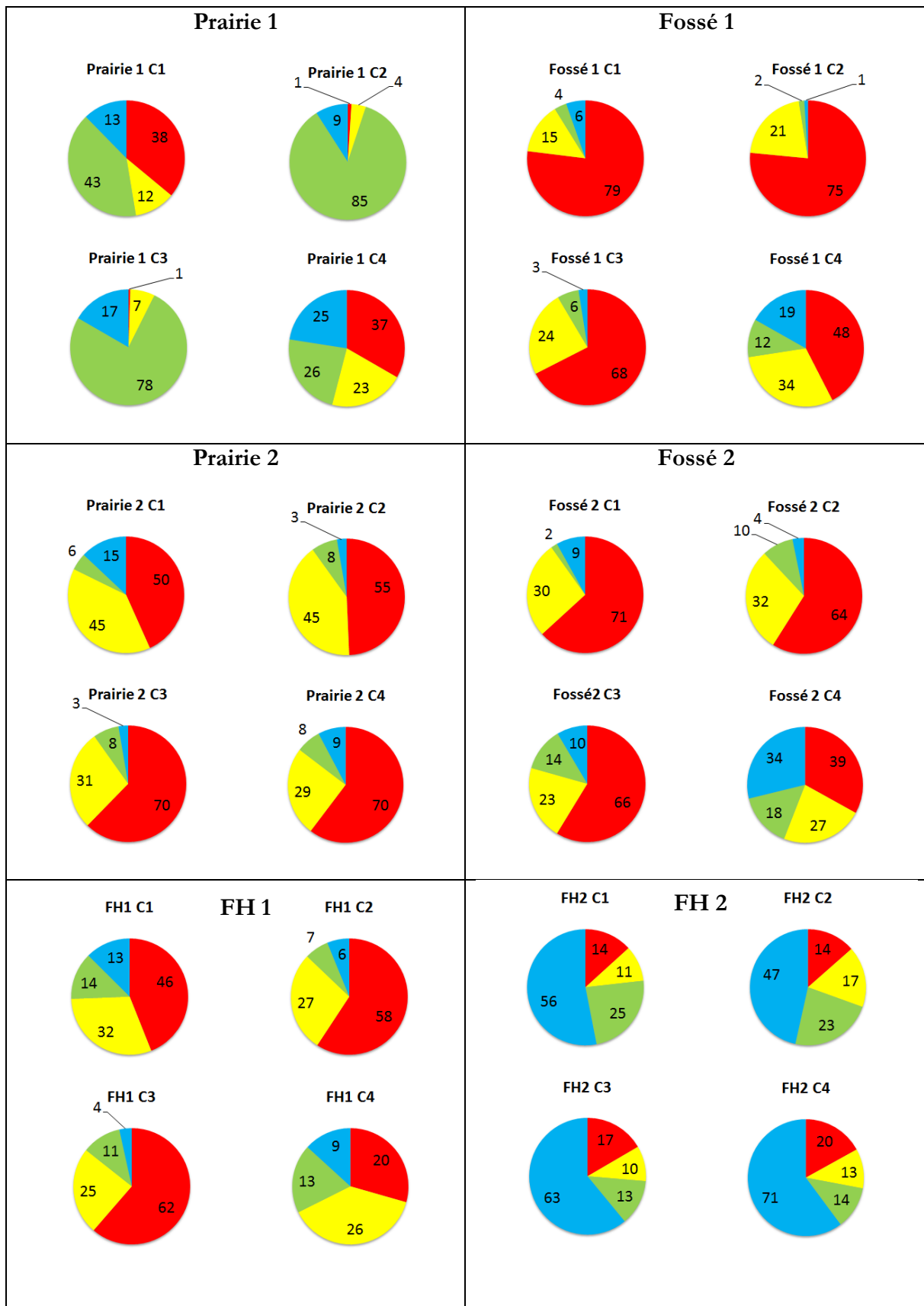


Figure 73 : Nombre de rendements d'élimination « Eau de surface » (ne prenant pas en compte le volume infiltré) pour chacune des 6 ZRV lors de chacune des campagnes d'échantillonnage 138

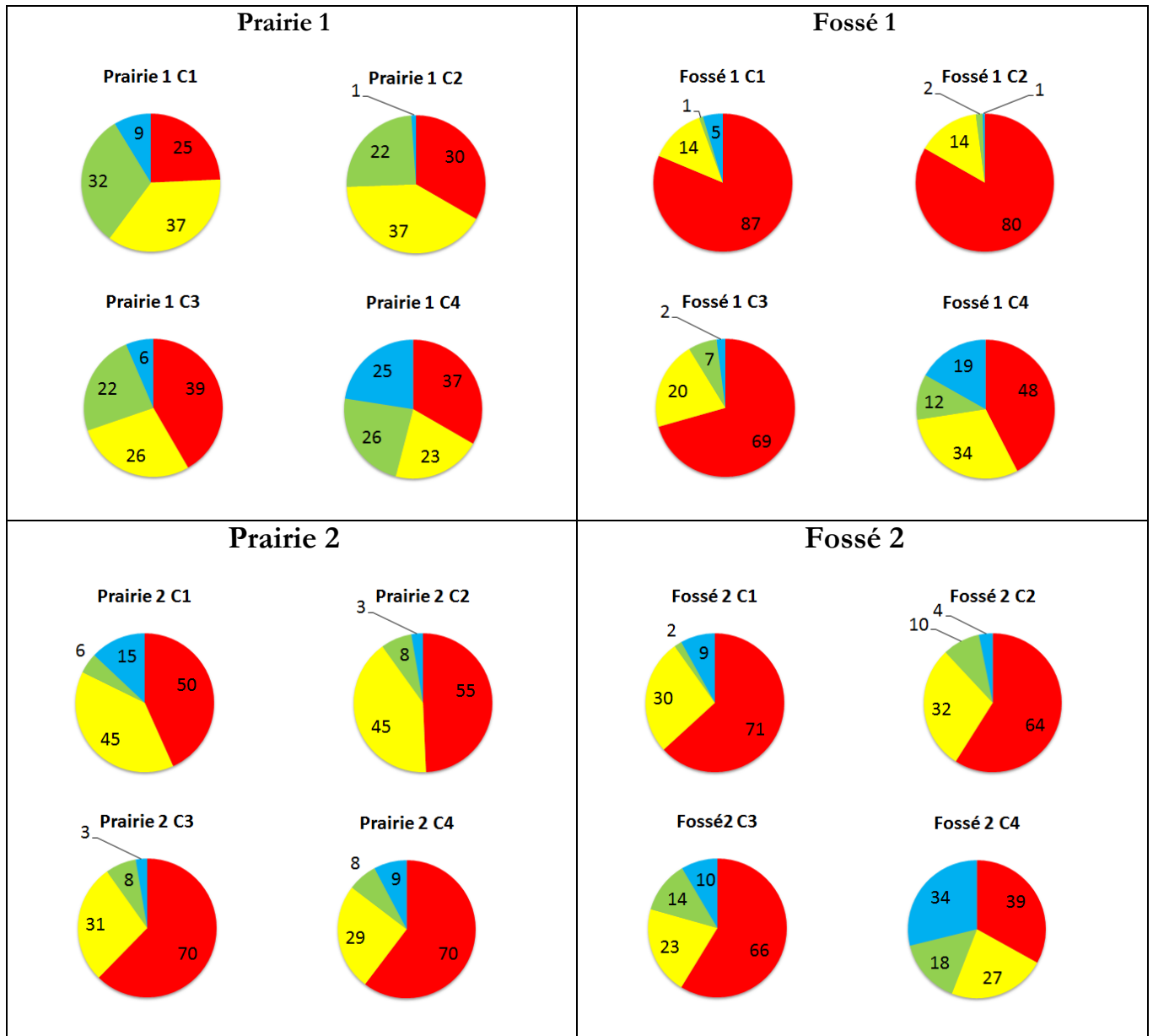


Figure 74 : Nombre de rendements d'élimination « Eau surface + Eau sol » (prenant en compte le volume infiltré) pour chacune des 6 ZRV lors de chacune des campagnes d'échantillonnage

VII.3.2 Devenir des micropolluants

Cette partie présente les rendements d'élimination obtenus pour une sélection de micropolluants. Le terme 'élimination' qualifie la disparition, plus ou moins intense, du compartiment eau pour le micropolluant recherché. Il ne tient bien sûr pas compte des produits de dégradation éventuels.

Pour chaque ZRV et chaque campagne d'échantillonnage (C1 à C4), le Tableau 17 présente les rendements pour les eaux de surface, ainsi que ceux prenant en compte l'eau du sol associée à une intensité d'infiltration estimée sur site (i.e. eaux de surface+sol). La sélection de micropolluants a été réalisée sur deux principaux critères, l'un de quantification fiable et l'autre de présence dans un texte réglementaire (ex. substances prioritaires, bon état écologique ou liste de vigilance).

Lors du passage dans le **Fossé 1**, de nombreux micropolluants répartis dans plusieurs familles sont faiblement éliminés (<30%) au cours des campagnes C1 à C3. La campagne C4 a obtenu des rendements d'élimination un peu plus élevés, probablement en raison d'un temps de séjour plus élevé sur le fossé 1. Nous avons par exemple mesuré des rendements intermédiaires pour plusieurs pesticides (diuron, imidaclopride, isoproturon, AMPA, glyphosate), pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, gabapentine, clarithromycine), hormones (a-éthynylestradiol, estrone), alkylphénols (4-NP, NP1EC) et métaux (Cr, Ni, Cu, Zn). Au démarrage du site (campagne C1 vs. C2-C4), quelques métaux (Ni, Zn) semblent mieux éliminés que dans la suite du fonctionnement (C2-C4) probablement par adsorption sur le sol en place. Lors du passage dans la **Prairie 1**, de nombreux micropolluants répartis dans plusieurs familles sont faiblement éliminés (<30%) au cours des campagnes C1 à C4. L'AMPA, la carbamazépine et quelques métaux (Cr, Cu, As, Cd) sont faiblement éliminés lors des 4 campagnes. En revanche, les rendements ont augmenté au cours du temps pour le glyphosate, le diclofénac et la gabapentine. Au démarrage du site (campagne C1), quelques métaux (Cr, Ni, Zn, Pb) semblent mieux éliminés que dans la suite du fonctionnement (C2-C4) probablement par adsorption sur le sol en place. Lors du passage dans la zéolite du **filtre horizontal 1**, de nombreux micropolluants répartis dans plusieurs familles sont faiblement éliminés (R<30%). Néanmoins, quelques-uns sont partiellement éliminés (ex. 4-NP, diclofénac, gabapentine, estrone). Avec l'ensemble du filtre horizontal 1 (zéolite+argile expansée), les rendements d'élimination sont plus élevés qu'avec la zéolite seule, avec des rendements intermédiaires pour quelques pesticides (AMPA, glyphosate), pharmaceutiques (diclofénac, gabapentine, clarithromycine), hormones (estrone, α -éthynylestradiol), métaux (Cu, Zn). Les alkylphénols ont été partiellement éliminés lors des campagnes C1 et C2, et peu éliminés lors de campagnes C3 (ex. 4-t-BP, 4-t-OP). Lors du passage dans le **filtre horizontal 2** garni de charbon actif, de nombreux micropolluants répartis dans plusieurs familles ont été bien éliminés (4-t-BP, 4-NP, atrazine, estrone, Pb, α -éthynylestradiol, estrone) à très bien éliminés (NP1EC, PFOS, diuron, imidaclopride, isoproturon, carbamazépine, diclofénac, gabapentine, clarithromycine, Cr, Cu). Quelques micropolluants ont été partiellement éliminés, comme par exemple, l'AMPA, 4-NP et β -estradiol.

Lors du passage dans le **Fossé 2**, plusieurs micropolluants répartis dans plusieurs familles ont été faiblement éliminés (<30%) au cours de la campagne C1. L'AMPA, la carbamazépine et quelques métaux (Ni, Zn, As, Pb) sont toujours faiblement éliminés lors des 4 campagnes. En revanche, au cours du temps (C2 > C4), les rendements d'élimination de certains micropolluants ont été plus élevés. C'est le cas par exemple de quelques alkylphénols (4-t-OP, 4-NP, et les éthoxylates), pharmaceutiques (diclofénac, gabapentine, azithromycine, clarithromycine), hormones (β -estradiol, α -éthynylestradiol, estrone) et métaux (Cr, As). Les processus comme la phototransformation, la biotransformation ou la sorption sur les dépôts pourraient expliquer les augmentations de rendements observées. On rappelle que les rendements obtenus lors de la campagne C4 correspondent à une situation de temps de séjour hydraulique très élevé. Lors du passage dans la **Prairie 2**, nous avons aussi déterminé des rendements d'élimination faibles (<30%) au cours de la campagne C1 pour plusieurs micropolluants répartis dans plusieurs familles, et qui restent faibles au cours du temps (AMPA, carbamazépine, Ni, Zn, As, Pb) lors des 4 campagnes. En revanche, au cours du temps (C2 > C4), certains micropolluants sont devenus partiellement éliminés (30-70%, voire 70-90%), avec des performances moindres que pour le fossé 2 en C4 en raison d'un temps de séjour plus faible (4-NP, éthoxylates, diuron, isoproturon, diclofénac, gabapentine, estrone).

Tableau 17 : Gammes de rendements d'élimination (%) d'une sélection de micropolluants lors des campagnes C1 à C4 pour les 6 ZRV du projet BIOTRYTIS

Famille	Type de ZRV		PRAIRIE 1 (P1)				PRAIRIE 2 (P2)				FOSSE 1 (F1)				FOSSE 2 (F2)				FH ZEOLITE (FH1 i)				FH ZE+ARG EX (FH1)				FH CAG (FH2)											
	Campagne	% Infiltration (entrée)	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4				
	Micropolluant	Liste	eau	eau	eau	eau	sol	sol	sol	sol	eau	eau	eau	eau	sol	sol	sol	sol	eau	eau	eau	eau	sol	sol	sol	sol	eau	eau	eau	eau	eau	eau	eau	eau	eau	eau	eau	eau
Alkyl-phénols	4-ter BP	SP																																				
	4-ter OP	SP																																				
	4 NP	SP																																				
	NP1EC	autre																																				
	NP1EO	SP																																				
	NP2EO	SP																																				
PFAs	PFOS	SP																																				
	atrazine	SP																																				
	chlortoluron	BEE																																				
	diuron	SP																																				
	imidacloprid	LV																																				
	isoproturon	SP																																				
	chlorpyrifos-ethyl	SP																																				
	fipronil	autre																																				
	AMPA	autre																																				
	glyphosate	autre																																				
Pharmaceutiques	carbamazépine	LV																																				
	diclofénac	LV																																				
	gabapentine	autre																																				
	azithromycine	LV																																				
	clarithromycine	LV																																				
Métaux	Cr	BEE																																				
	Ni	SP																																				
	Cu	BEE																																				
	Zn	BEE																																				
	As	BEE																																				
	Ag	SP																																				
	Cd	SP																																				
	Pb	SP																																				
Hormones	β estradiol	LV																																				
	α éthinylestradiol	LV																																				
	estrone	LV																																				

Légende : ■ R<30% ■ 30%<R<70% ■ 70%<R<90% ■ R>90% ■ Non Quantifiable

Légende = SP : substances prioritaires ; BEE : substances du bon état écologique ; LV : substances de la liste de vigilance

L'infiltration de l'eau dans les ZRV a fortement évolué au cours du temps, ceci principalement en raison de la hauteur d'eau dans le terrain, influencée par le rapport entre les apports par la pluviométrie et la capacité de drainage du terrain. Ainsi, les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en période de faible niveau d'eau dans le terrain pour s'assurer que l'eau des bougies poreuses était issue de l'eau appliquée (E1 ou E2). Malgré toutes ces précautions, les volumes journaliers d'eau infiltrée ont été très différents selon les ZRV, avec moins de 30% d'infiltration pour les **Fossés 1 et 2**, la **Prairie 2**, et pour la Prairie 1 lors des campagnes C2 et C4. L'infiltration a été élevée sur la **Prairie 1**, en particulier lors des campagnes C1 et C3. Le Tableau 17 présente les pourcentages d'infiltration, et leur variation selon les campagnes. Lorsqu'elle est élevée, la contribution de l'infiltration a des conséquences parfois importantes sur les abattements de certains micropolluants.

En prenant en compte l'infiltration faible (< 30%) déterminée sur les **Fossés 1 et 2** et sur la **Prairie 2**, on observe que les rendements d'élimination obtenus (« Eau surface + Eau du sol ») sont similaires à ceux déterminés en ne considérant que l'eau de surface. Pour la **Prairie 1**, l'infiltration ayant représenté 60 à 80% du volume d'eau appliqué (C1 et C3), nous avons déterminé des rendements d'élimination plus importants pour la plupart des micropolluants, situés dans la gamme 30-70% voire 70-90% pour C1 et 70-90% voire >90% pour C3. Ainsi, sur les 2 ans de fonctionnement de la Prairie 1, nous avons donc observé une diminution des rendements d'élimination lorsque la diminution de l'infiltration (passage C1>C2, puis C3>C4), et une augmentation des rendements lorsque l'infiltration a repris des valeurs plus élevées (C2>C3).

VIII. Résultats obtenus sur les solides et interprétations

VIII.1 Les dépôts

VIII.1.1 Quantité de dépôts

Suite à la campagne C2 (mai 2016), l'alimentation des pilotes a été arrêtée pour faire diverses mesures dont les hauteurs de dépôts en divers points des pilotes (environ 4-5 par tronçon soit une douzaine de mesures par pilote). A cette période, P1 ne présentait pas de dépôts et F1 en avait 2-3 cm par endroits. En revanche, P2 et F2 avaient déjà une couche de dépôts non négligeable. Sur P2, un tiers de la surface présentait 5-6 cm de dépôts, un tiers environ 3-4 cm et le dernier tiers entre 0 et 2 cm. Sur F2, les hauteurs de dépôts mesurées étaient bien plus importantes avec une hauteur maximale mesurée de 26 cm juste avant le seuil du dernier tronçon et une moyenne comprise entre 10 et 15 cm selon les tronçons. Grâce à ces mesures, le volume de dépôts et la masse correspondante ont pu être estimés en faisant une hypothèse sur la répartition des dépôts et sur l'espace occupé par les racines (avec $\rho_{\text{dépôt}}=1022 \text{ kg/m}^3$).

La campagne C4 (septembre 2017) a été plus complète que les précédentes en termes d'échantillonnage de solides. En effet, les prélèvements ont été réalisés grâce à des quadrats qui ont permis d'échantillonner une surface déterminée de végétaux (tiges, feuilles, racines), de dépôts et de sols en entrée et sortie de chaque pilote. Le quadrat utilisé était de 0,50 x 0,50 m mais la surface a été à nouveau mesurée pour plus de précision après prélèvement. Pour chaque surface, on connaît donc la masse de chaque élément prélevé. Quand ils étaient présents, les masses de dépôts de

chaque quadrat permettent d'estimer la masse totale présente sur la surface du pilote. Pour cela, la répartition observée en 2016 a permis de faire une hypothèse sur la représentativité des quadrats et de considérer par exemple que 2/3 de P2 étaient similaires au quadrat d'entrée et 1/3 au quadrat de sortie. Ce dernier présente les masses les plus importantes. Des mesures complémentaires de hauteurs de dépôts réalisées en avril 2018 permettent de conforter cette hypothèse.

- Prairie 2

Le Tableau 18 présente les résultats de mai 2016 et septembre 2017 pour P2. La hauteur moyenne dans le premier cas est calculée en pondérant les valeurs par leur occurrence dans les mesures (ex : 1/3 de la surface de P2 a 5 cm de dépôts). La hauteur moyenne n'est pas comparable car celle-ci est basée sur des mesures de hauteurs de dépôts humides avec des racines présentes en mai 2016 tandis qu'en septembre 2017 la hauteur est recalculée à partir d'une masse totale de dépôts mesurée qui avait été débrassée de ses racines avant pesée. C'est pourquoi en mai 2016, environ 30% du volume total de dépôts a été enlevé pour prendre en compte la place occupée par les racines. Ce ratio a été estimé avec les quadrats prélevés en septembre 2016.

En comparant les mesures effectuées en mai 2016 et avril 2018 (méthodes de mesure comparable), l'augmentation est comprise entre 11 et 15 cm. Pour avril 2018, en choisissant 2 hypothèses de calcul favorable et défavorable, cela correspondrait à une masse sèche comprise entre 7500 et 11 000 kg soit des valeurs qui encadrent la masse estimée en septembre 2017 à partir des quadrats (9454 kg) et qui tendent à conforter les valeurs estimées par quadrats.

Tableau 18: Hauteur moyenne, volume et masses humide et sèche des dépôts de P2 avec comparaison des cas 1 et 2

Prairie 2	Mai 2016	Septembre 2017	
	T0 + 9 mois	T0 + 24 mois	
H moyenne (m)	P2	P2E	P2S
	0,03	0,07	0,14
Volume (sans racines) (m ³)	3,1	6,8	7,1
Masse humide (kg)	3130	6966	7281
		14 247	
Masse sèche (kg)	1346	9454	

Les résultats montrent un fort accroissement de la quantité de dépôts entre mai 2016 et septembre 2017, également observé visuellement sur le terrain lors de nos visites.

La présence majoritaire de dépôts sur les deux pilotes de la file 2 tend à montrer que l'origine de ces dépôts proviendrait plutôt de la station d'épuration Clos de Hilde ou au moins du circuit qui conduit l'eau jusqu'aux pilotes. Les végétaux en décomposition peuvent contribuer à ces dépôts mais ceux-ci devraient être visibles sur les pilotes de la file 1 également si leur contribution était importante. A titre d'exemple, le développement des lentilles d'eau sur toute la surface de la prairie n'apporterait que 25 kg de matière sèche (calcul issu des données de l'étude de Marguerittes). De plus, en faisant l'hypothèse que 10% de la biomasse aérienne n'est pas ramassé lors du faucardage, cela représente un peu moins de 400 kg sur 2 ans (d'après les prélèvements de végétaux par quadrats) soit environ 4% de la masse de dépôts totale estimée sur P2.

Un passage sur site le 21 septembre 2016, où une quantité importante de dépôts avait été constatée notamment en entrée du F2, **confirme l'hypothèse que les dépôts proviennent de pertes accidentelles de la station d'épuration**. Des prélèvements ont été réalisés dans le canal venturi d'entrée de F2 ainsi qu'à l'entrée même de F2. Les concentrations en MES ont respectivement donné 7,42 g/L et 56 g/L. A titre d'exemple, en considérant cette dernière concentration et le débit moyen apporté sur P2 soit 43 m³/j, la masse de dépôts stockés représenterait 4 jours de dysfonctionnement au cours des 27 mois de fonctionnement.

- Fossé 2

Sur le même principe, le calcul a été réalisé pour F2. La quantité de dépôts obtenue en mai 2016 est alors de 2180 kg (masse sèche) soit 62% de plus que P2 à la même date. Cette valeur est similaire à la différence de débit observé entre P2 et F2 sur la même période (66% en moyenne de plus pour F2). De plus, bien que les valeurs soient pondérées par leur occurrence dans les mesures, il est probable que les fortes valeurs relevées proche des seuils tendent à augmenter la masse totale.

Pour l'estimation des masses en septembre 2017, les quadrats donnent un résultat très similaire à mai 2016 avec 2923 kg soit une masse sèche légèrement plus élevée. Ces résultats sont très différents de P2 et cela ne correspond pas à nos observations sur le terrain. Cette différence provient probablement de la répartition très hétérogène sur le fossé 2. En effet, la hauteur moyenne la plus forte mesurée sur le fossé 2 était sur le 2^{ème} tronçon en mai 2016 soit une zone qui n'a pas été échantillonnée en septembre 2017. De plus, le débit d'entrée de F2 a été considérablement diminué pour éviter les débordements régulièrement constatés en entrée de ce fossé ce qui peut expliquer une masse de dépôts apportée plus faible en 2017 que sur P2. Enfin, malgré l'arrêt de l'alimentation des pilotes pour réaliser ces prélèvements, l'infiltration est devenue tellement faible sur F2 qu'il restait encore beaucoup d'eau ce qui a considérablement compliqué le prélèvement dans cette zone avec des dépôts très liquides.

En revanche, en avril 2018, F2 présente une hauteur moyenne plus élevée (+3 cm) uniquement pour le 1^{er} tronçon. Cela ne semble pas logique puisqu'entre septembre 2017 et avril 2018 un curage du 1^{er} tronçon a été réalisé. Cependant, en mai 2016 certaines valeurs mesurées étaient très hautes (jusqu'à 29 cm) et d'autres basses tandis qu'en 2018 les hauteurs sont plus homogènes pour une hauteur moyenne équivalente. De plus, les mesures d'avril 2018 ont été faites avec de l'eau stagnant dans le fossé ce qui complique les mesures de hauteurs. D'autre part, de manière similaire à 2016, le 2^{ème} tronçon semble présenter les hauteurs les plus fortes. Ainsi, la masse estimée en 2018 serait

de 3676 kg. En faisant l'hypothèse que le 1^{er} tronçon de F2 a été intégralement curé, il faut rajouter au minimum 1000 kg de dépôts estimés en mai 2016 (mesures faites par tronçon).

VIII.1.2 Composition des dépôts et du sol : paramètres majeurs

Simultanément aux mesures des hauteurs de dépôts lors des campagnes C2 (mai 2016) et C3 (mai 2017), les premiers centimètres de solides ont été échantillonnés à l'aide d'une cuillère en inox. Un prélèvement composite a été réalisé pour chaque tronçon de pilote. Pour F2 et P2, les premiers centimètres étaient composés de dépôts organiques tandis que les prélèvements de F1 et P1 sont plutôt représentatifs du sol, les dépôts étant très peu présents sur la file 1.

Il est intéressant de regarder l'évolution du taux de matières volatiles (MV) au sein des pilotes ainsi que leur variabilité d'un tronçon à l'autre. Dès C2, on note des différences entre les deux files : les MV sont autour de 3-4% pour la file 1 en moyenne tandis qu'elles sont à 5-7% sur la file 2. L'écart-type (ET) est assez faible et traduit une certaine homogénéité pour chaque pilote. Un an plus tard, lors de C3, les MV ont peu évolué sur P1 (+0,3% en moyenne) et F1 (+2,2% en moyenne) tandis qu'elles ont augmenté sur P2 (+9,8%) et F2 (+8,2%) en moyenne (Figure 75 et Tableau 19). Les plus fortes augmentations concernent le 3^{ème} tronçon de F2 et le 2^{ème} tronçon de P2 (+13%) tandis que la plus forte augmentation de la file 1 concerne F1 (+3,8%) mais reste bien en deça de la file 2 (Tableau 19). Les résultats d'analyse du Carbone Total (CTP) montrent logiquement les mêmes tendances et confortent les résultats (Figure 75). Ces résultats semblent montrer un apport de boues conséquent qui a eu lieu entre les deux campagnes.

Tableau 19: Taux de MV (en % MS) pour les pilotes F1, P1, F2 et P2 par tronçon pour les campagnes C2 et C3 avec l'écart-type (ET)

MV (%MS)	Fossé 1				Prairie 1			
	1 ^{er} tronçon	2 ^{ème} tronçon	3 ^{ème} tronçon	ET	1 ^{er} tronçon	2 ^{ème} tronçon	3 ^{ème} tronçon	ET
C2 mai-16	4,6%	3,5%	3,4%	0,7	4,1%	3,1%	2,8%	0,7
C3 mai-17	8,4%	4,4%	5,1%	2,1	3,8%	3,3%	3,8%	0,3
MV (%MS)	Fossé 2				Prairie 2			
	1 ^{er} tronçon	2 ^{ème} tronçon	3 ^{ème} tronçon	ET	1 ^{er} tronçon	2 ^{ème} tronçon	3 ^{ème} tronçon	ET
C2 mai-16	6,7%	6,9%	5,0%	1,0	4,9%	4,4%	4,6%	0,3
C3 mai-17	16,3%	8,8%	18,2%	5,0	12,3%	17,8%	13,0%	3,0

La campagne C4 a été plus complète que les précédentes en termes d'échantillonnage de solides et présente donc une méthodologie différente, les résultats ne sont donc pas directement comparables par tronçon. Cependant les écarts entre entrée et sortie étant faibles, la moyenne de chaque pilote (écart : -2,9 à 1,3%) est présentée sur la Figure 75. Ces échantillons correspondent à des dépôts

pour la file 2 et du sol pour la file 1. Grâce aux quadrats, le sol a également été échantillonné sur F2 et P2. La comparaison avec la campagne C3 ne montre logiquement pas d'évolution pour la file 1 puisque c'est principalement du sol qui a été prélevé. En revanche, F2 et P2 voient leurs MV revenir à des taux similaires à C2 (autour de 5%) ce qui semble traduire une minéralisation des dépôts au cours de l'été. Ces valeurs sont également très proches des valeurs mesurées dans leurs sols respectifs lors de cette campagne.

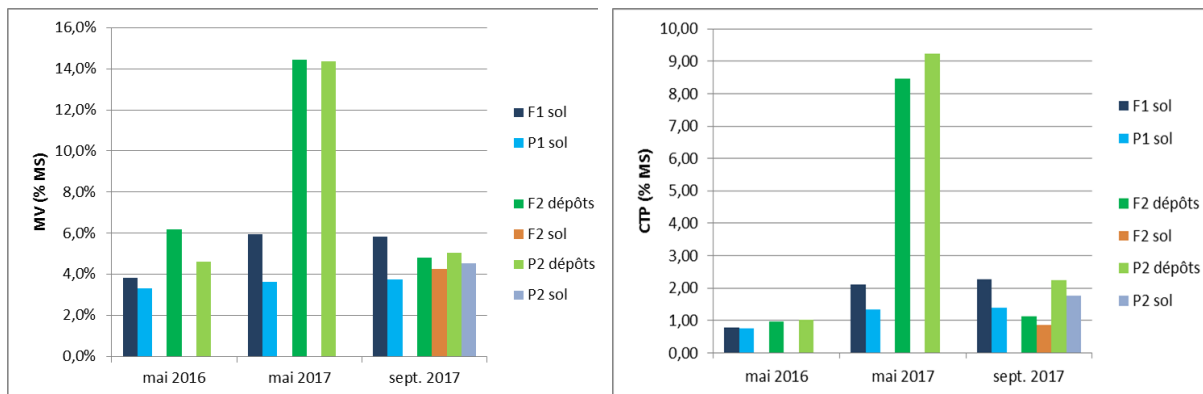


Figure 75 : Taux de MV (à gauche) et CTP (à droite) en %MS pour F1, P1, F2 et P2 au cours des campagnes C2 (mai 2016), C3 (mai 2017) et C4 (septembre 2017)

De la même manière, les teneurs en PT et NT sont présentées sur la Figure 76. Ces paramètres ont suivi une évolution similaire au taux de MV et CTP soit une augmentation marquée en mai 2017 pour les pilotes de la file 2 et une légère augmentation pour ceux de la file 1. Concernant le PT, l'augmentation est d'autant plus marquée sur F2 que sur P2. Lors de C4 en septembre 2017, excepté pour F1, les valeurs ont toutes à nouveau diminué et sont proches des valeurs mesurées dans le sol de chacun des pilotes. La valeur forte dans le sol de F1 en septembre 2017 est due à une valeur élevée en sortie de quadrat mesurée à 4,93 gP/kg MS contre 0,65 gP/kg MS dans le quadrat prélevé en entrée.

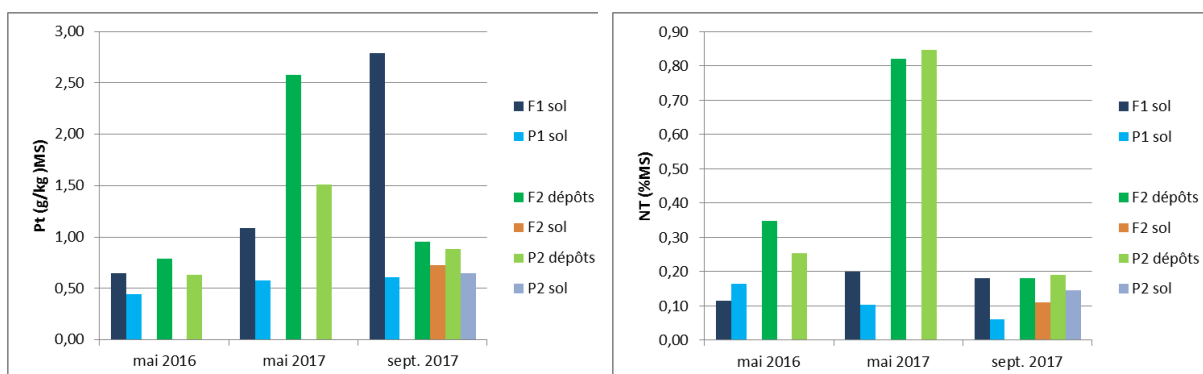


Figure 76 : Concentrations en PT (à gauche) en gP/kg MS et NT (à droite) en %MS pour F1, P1, F2 et P2 au cours des campagnes C2 (mai 2016), C3 (mai 2017) et C4 (septembre 2017)

En première approche, en connaissant la concentration de P, par exemple, ainsi que la masse de sol prélevée, on obtient la masse de P contenue dans un quadrat. Dans le cas de P1, avec 36 kg de

sol sec, on a donc 26,6 g dans le quadrat d'entrée et 10,5 g dans le quadrat de sortie avec 22,2 kg de sol sec. Cette valeur peut donc être ramenée au volume du quadrat afin d'avoir une concentration en gP/m³. Bien que la masse calculée soit bien contenue dans le sol uniquement, le volume total de quadrat intègre le fait qu'il y a à la fois du sol, des cailloux et des racines et non du sol seul. Ainsi, on obtient des concentrations en entrée et sortie de P1 de respectivement 473 et 290 gP/m³. Le volume étant considéré comme représentatif, les concentrations sont extrapolées à l'ensemble de la prairie afin d'avoir un ordre de grandeur de ce qui est stocké dans le sol. Avec 30 cm de profondeur sur 150 m², la quantité de P stockée est donc comprise entre 20,9 kgP (entrée) et 13,3 kgP (sortie).

VIII.1.3 Composition en métaux des dépôts et du sol

Les quadrats prélevés lors la campagne C4 selon la méthodologie décrite dans la partie VIII.1.1 ont également fait l'objet d'une analyse des métaux dans les dépôts et les sols. Cela donne une indication sur la composition des sols et permet également de comparer les quadrats d'entrée et de sortie de chaque pilote.

Certains métaux tels que Sb, Se et Tl n'ont jamais été quantifiés dans les sols. Ag et Mo ont été quantifiés uniquement en sortie de F1. Les métaux les plus fortement quantifiés sont Al et Fe pour tous les pilotes. Pour la plupart des métaux, il n'y a pas de variation ou de diminution entre l'entrée et la sortie. Cependant, certains métaux comme Sn et Cd présentent une augmentation de leur concentration en mg/kg entre l'entrée et la sortie de tous les pilotes. Les concentrations mesurées en sortie de P1 semblent un peu plus faibles que les autres pilotes.

La Figure 77 présente les résultats moyennés sur l'entrée et la sortie pour les dépôts (seulement pour P2 et F2) et les sols. Il ne semble pas y avoir de différences marquées entre les dépôts et le sol de P2 et F2. Le quadrat de sortie de F1 semble très particulier et contaminé en métaux ce qui rend les résultats de ce quadrat difficilement exploitables.

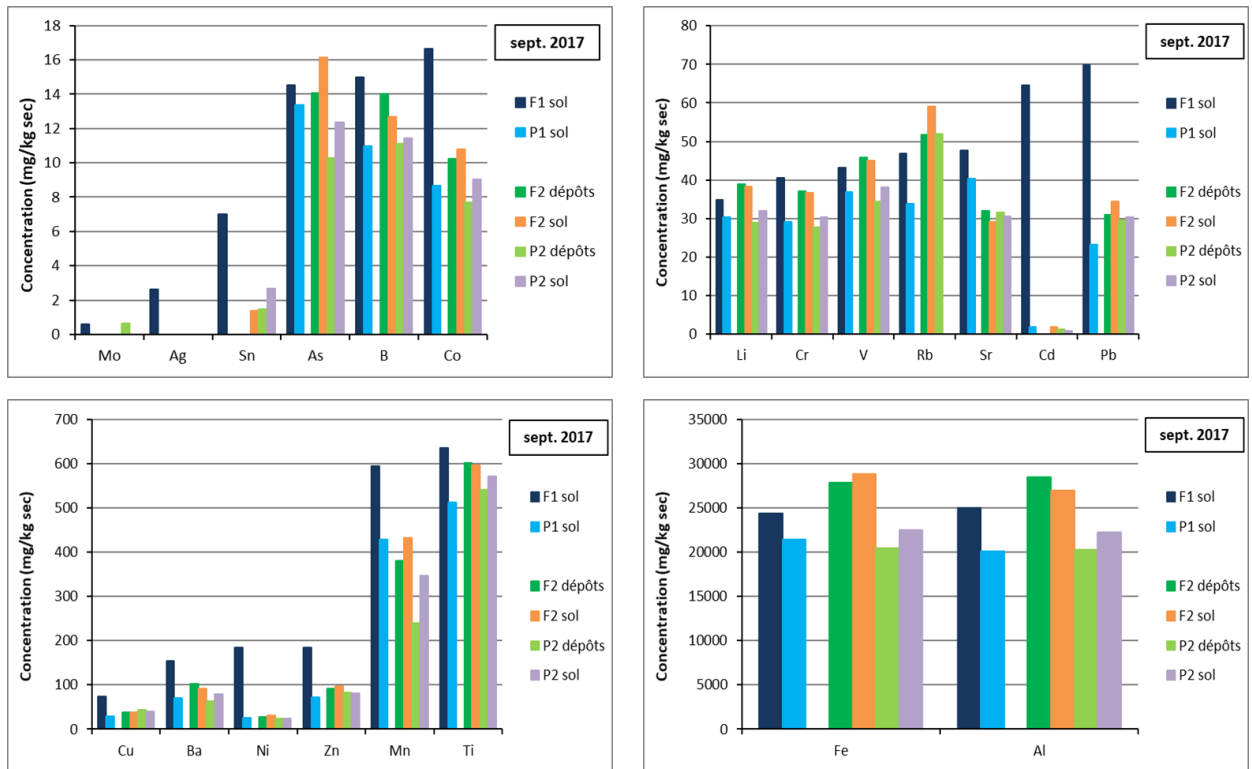


Figure 77 : Concentration en métaux dans les dépôts F2 et P2 et dans les sols de F1, P1, F2 et P2 lors de la campagne C4

VIII.1.4 Composition des dépôts et du sol en micropolluants organiques

Les échantillons de dépôts et les sols générés au sein des quadrats prélevés lors la campagne C4 (Cf. VIII.1.1) ont également fait l'objet d'analyses de 3 familles de micropolluants organiques : 6 alkylphénols, 15 pesticides et 50 pharmaceutiques. Les autres micropolluants organiques (PFA, hormones) n'ont pas été analysés.

- Le 4-ter butylphénol est le seul alkylphénol jamais quantifié dans aucun échantillon de dépôt et sol. Les 4-ter octylphénol et nonylphénols ont été quantifiés dans 100% des échantillons de dépôt et de sol, respectivement aux concentrations de 0,3 à 3 ng/g, et 6 à 180 ng/g. Le NP1EC a été quantifié dans 2 sols (/8) à des concentrations comprises entre 6 et 16 ng/g, et les éthoxylates dans 2(/3) dépôts et 1(/8) sol à des concentrations comprises entre 6 et 40 ng/g.
- 13 (/15) pesticides analysés n'ont jamais été quantifiés dans les échantillons de dépôts, et 11 n'ont jamais été quantifiés dans les échantillons de sols. Le diuron a été quantifié dans 1 échantillon (/3) de dépôts, et 4 (/8) échantillons de sol, à des concentrations comprises entre 0,3 et 0,6 ng/g. 3 pesticides ont été quantifiés à des valeurs très proches de la LQ : DMSA (dans les sols F1E et F1S), chlortoluron (dans le sol F2E), carbendazim (dépot F2E et dans les sols F2S et P2S).
- 31(/50) pharmaceutiques analysés n'ont jamais été quantifiés dans aucun échantillon de dépôt et de sols. 11 pharmaceutiques ont été quantifiés dans la presque totalité des

échantillons de dépôts et de sols, à des concentrations comprises entre 1 et 50 ng/g (carbamazépine, acébutolol, bisoprolol), voire quelques centaines de ng/g pour les autres (sotalol, lamotrigine, venlafaxine, oxazépam, cetirizin, propranolol, citalopram et amisulpride).

Il n'y a pas de variation ou de diminution entre l'entrée et la sortie des pilotes de ZRV.

VIII.2 Les végétaux

VIII.2.1 Evaluation de la quantité de végétaux

Les prélèvements de *Phragmites australis* ont été réalisés grâce à des quadrats en entrée et sortie de chaque fossé et prairie (idem quadrats pour prélèvements de dépôts et/ou sol) soit 8 prélèvements au total. Les feuilles, tiges et racines ont été séparées avant estimation des biomasses fraîche et sèche (Photo 1). Le quadrat utilisé permettait une surface de prélèvement de 0,25 m² (Photo 2). En raison de certaines difficultés de prélèvements et pour plus de précision, les surfaces effectivement prélevées ont été remesurées en fin d'expérimentation. Afin d'être comparées, les valeurs sont donc exprimées en g/m² et non g/quadrat. Les résultats détaillés par quadrat sont présentés dans le Tableau 20 .

En moyenne, 59 individus (± 16) ont été récoltés par quadrat avec une hauteur moyenne de 2 m et une hauteur maximale de 3,2 m.



Photo 1 : Barquette de feuilles séparées des tiges



Photo 2 : Positionnement du quadrat

La biomasse foliaire fraîche prélevée est en moyenne de 3563 ± 1927 g/m². Sur les 8 prélèvements, elle varie entre 1636 et 6822 g/m². Après séchage, la biomasse varie entre 885 et 3654 g/m² avec une valeur moyenne de 1963 ± 897 g/m². Ces variations parfois importantes, notamment pour la biomasse fraîche, peuvent s'expliquer par différents facteurs tels que le nombre de feuilles par individu ou encore les différences de surface foliaire. Ces éléments n'ont pas été étudiés plus précisément, ne faisant pas l'objet de la présente étude.

La biomasse fraîche de tiges prélevée est en moyenne de 7385 ± 3030 g/m² et varie entre 4605 et 13485 g/m². Après séchage, la biomasse varie entre 1302 et 6313 g/m² avec une valeur moyenne de 3205 ± 1571 g/m².

La biomasse fraîche de racines prélevée est en moyenne de 14096 ± 3600 g/m² et varie entre 10929 et 21314 g/m². Après séchage, la biomasse sèche varie entre 2500 et 6203 g/m² avec une valeur moyenne de 4038 ± 1460 g/m².

Les coefficients de variation (CV en %), soit l'écart-type/moyenne, ont été calculés pour chaque biomasse fraîche et sèche. Les CV de la biomasse fraîche sont très différents entre eux : 54% pour les feuilles, 41% pour les tiges et 26% pour les racines. Le CV de la biomasse sèche est de 46, 49 et 36% pour ces 3 types d'organes. L'exercice a également été fait en comparant les files 1 et 2 ainsi que les géométries fossé et prairie mais il n'en ressort pas de tendance nette.

Le ratio poids frais sur poids sec (PF/PS) moyen calculé sur l'ensemble des quadrats est respectivement de 1,8 et 2,4 pour les feuilles et les tiges. Pour les racines, il est proche du double avec un ratio moyen PF/PS de 3,7. Ces mêmes ratios ont été mesurés sur le site de Marguerittes : ils étaient respectivement de 2,6, 2,4 et 4,6 pour les feuilles, tiges et racines soit d'un ordre de grandeur très similaire.

Tableau 20 : Mesure de la biomasse de *Phragmites australis* récoltée en septembre 2017 en entrée et sortie des pilotes F1, F2, P1 et P2 : poids frais, poids sec et ratio par organe de la plante (feuilles, tiges et racines)

		Hauteur moyenne (m)	Nombre d'individus par m ²	Poids frais (g/m ²)		Poids sec (g/m ²)		Ratio	
Feuilles	F1E	2,4	-	2171	3563 ±1927 (CV=54%)	1639	1963 ±897 (46%)	1,7	1,8 ±0,2 (CV=13%)
	F1S	2	-	6822		3654		1,9	
	F2E	nd	-	2367		1310		1,8	
	F2S	2	-	3454		1892		1,8	
	P1E	2	-	1636		885		1,8	
	P1S	2	-	3012		1738		1,7	
	P2E	1,8	-	2223		1661		1,3	
	P2S	2	-	6283		2929		2,1	
Tiges	F1E	2,4	350	6494	7385 ±3030 (CV=41%)	2615		2,5	3205 ±1571 (CV=49%)
	F1S	2	514	13485		6313		2,1	
	F2E	nd	319	4605		1302		3,5	
	F2S	2	257	7208		3060		2,4	
	P1E	2	222	5130		2119		2,4	
	P1S	2	283	7055		3190		2,2	
	P2E	1,8	220	4978		2459		2,0	
	P2S	2	522	10123		4583		2,2	
Racines	F1E	-	-	17668	14096 ±3600 (CV=26%)	5156		3,4	4038 ±1460 (CV=36%)
	F1S	-	-	21314		5843		3,6	
	F2E	-	-	13850		3017		4,6	
	F2S	-	-	10929		2912		3,8	
	P1E	-	-	12857		3512		3,7	
	P1S	-	-	13070		2500		5,2	
	P2E	-	-	11739		3159		3,7	
	P2S	-	-	11339		6203		1,8	

La Figure 78 montre le cumul des masses de racines, tiges et feuilles en g/m² pour chaque pilote et illustre bien la variabilité de la biomasse selon les pilotes. 3 quadrats (F1E, F1S et P2S) semblent différents des autres et présentent une quantité de biomasse plus élevée. Ces masses sont utilisées pour le calcul des masses de nutriments, on retrouvera donc les variabilités les plus fortes sur ces mêmes quadrats. **A ce stade, il ne semble pas possible de dire si une géométrie ou un type d'eau favorise ou non le développement de biomasse. Cependant, il semble que les quadrats de sortie présentent généralement une quantité de biomasse plus élevée.**

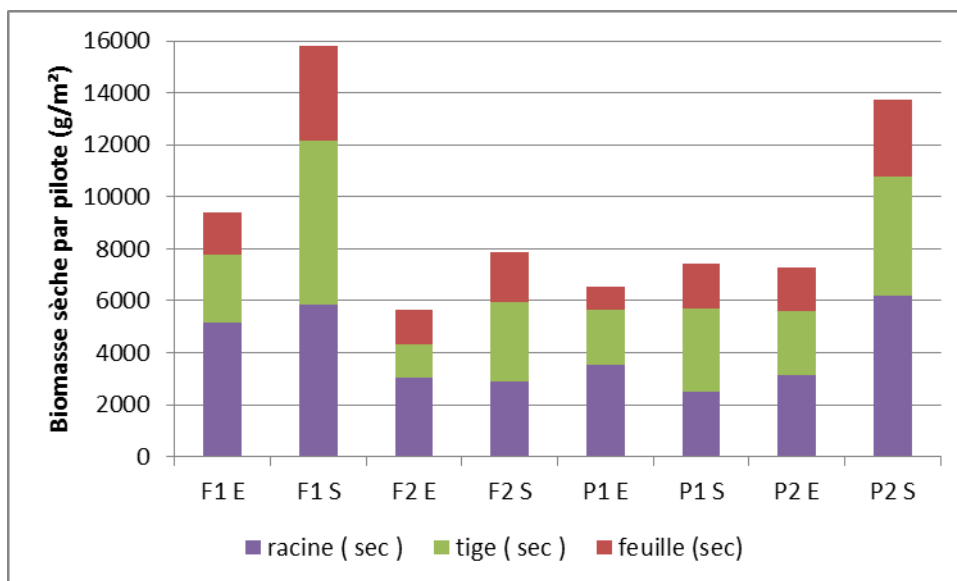


Figure 78 : Quantité de biomasse sèche (en g/m²) par pilote (d'après les quadrats d'entrée et de sortie) et par organe (racines, tiges, feuilles)

VIII.2.2 Evaluation des nutriments dans les végétaux

Les résultats pour les paramètres, C, N et P sont présentés dans le Tableau 21 en kg pour C et N et en g pour le P (un tableau avec les résultats pour Na, K, Mg et Ca se trouve en Annexe 7). Ils ont été obtenus selon la formule suivante :

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{Masse de polluant/nutriment} & = & \text{Biomasse} & \times & \text{Surface de} & \times & \text{Concentration en} \\
 \text{associé à la biomasse} & & & & \text{recouvrement} & & \text{polluant/nutriment dans} \\
 & & & & & & \text{la biomasse (plante} \\
 & & & & & & \text{entière ou organe)} \\
 & & & & & & \text{(g/kg de poids sec de} \\
 & & & & & & \text{plante)} \\
 \text{(g)} & & \text{(kg de poids sec de} & & \text{(m}^2\text{)} & & \text{(g/kg de poids sec de} \\
 & & \text{plante /m}^2\text{)} & & & & \text{plante)}
 \end{array}$$

Pour chaque pilote, les masses estimées grâce aux quadrats en entrée et en sortie associées aux résultats analytiques permettent d'avoir un ordre de grandeur des quantités stockées dans les plantes. Les feuilles et tiges, soit la biomasse aérienne, peut être considérée comme exportable. En revanche, les quantités stockées dans les racines restent dans le milieu. Les valeurs entre parenthèses sont exprimées par m². Il est ainsi possible de les comparer avec des données existantes qui estiment les quantités annuelles absorbées par m² de surface plantée soit 20 à 250 gN/m²/an et 3 à 25 gP/m²/an (EPNAC, 2015). Pour l'azote, les valeurs obtenues sur les pilotes sont très similaires (80 à 290 gN/m²) mais s'avèrent un peu plus fortes pour le phosphore (15 à 52 gP/m²) tout en restant dans les mêmes ordres de grandeur. Si on ne prend pas compte les racines (non exportées chaque année), ces valeurs sont alors comprises entre 40 et 170 gN/m² et 6 à 24 gP/m².

Excepté en F2 pour le P où les quantités sont similaires en entrée et sortie du pilote, toutes les autres valeurs tendent à montrer une quantité en C, N ou P plus importante dans les quadrats de sortie. D'autre part, les quadrats F1S et P2S présentent des valeurs très différentes des autres en raison de la quantité de biomasse bien plus importante qui a été prélevée dans ces quadrats (cf. Tableau 20) malgré des concentrations assez similaires.

Tableau 21 : Estimation des masses pour les paramètres majeurs C, N et P contenues au sein de la biomasse végétale de *Phragmites australis* en septembre 2017 sur les pilotes F1, F2, P1 et P2

		C (kg)		N (kg)		P (g)	
		par organe	total	par organe	total	par organe	total
F1E	feuilles	42,5	240 (3,7 kg/m ²)	2,2	9,5 (0,15 kg/m ²)	302,7	1767 (27 g/m ²)
	tiges	72,0		2,2		565,9	
	racines	125,6		5,1		898,8	
F1S	feuilles	99,2	412 (6,4 kg/m ²)	6,3	15,5 (0,24 kg/m ²)	501,9	3339 (52 g/m ²)
	tiges	176,7		4,1		1026,8	
	racines	136,3		5,1		1809,7	
F2E	feuilles	36,1	149 (2,3 kg/m ²)	1,9	5,4 (0,08 kg/m ²)	388,0	1162 (18 g/m ²)
	tiges	36,2		2,1		341,7	
	racines	76,2		1,5		432,0	
F2S	feuilles	53,0	206 (3,2 kg/m ²)	3,2	8,5 (0,13 kg/m ²)	273,5	951 (15 g/m ²)
	tiges	86,4		2,5		279,5	
	racines	67,0		2,9		398,1	
P1E	feuilles	48,4	366 (2,4 kg/m ²)	1,9	14,0 (0,09 kg/m ²)	370,2	2248 (15 g/m ²)
	tiges	135,1		4,5		565,8	
	racines	182,8		7,6		1311,8	
P1S	feuilles	108,2	454 (3,0 kg/m ²)	8,1	20,3 (0,14 kg/m ²)	899,4	3198 (21 g/m ²)
	tiges	208,7		5,6		1210,8	
	racines	136,9		6,6		1087,7	
P2E	feuilles	106,1	450 (3,0 kg/m ²)	6,9	19,8 (0,13 kg/m ²)	692,5	2710 (18 g/m ²)
	tiges	161,2		6,7		852,0	
	racines	182,9		6,2		1165,6	
P2S	feuilles	188,0	861 (5,7 kg/m ²)	13,9	43,7 (0,29 kg/m ²)	1216,8	5073 (34 g/m ²)
	tiges	298,3		12,0		1539,8	
	racines	374,9		17,8		2316,7	

VIII.2.3 Evaluation des métaux dans les végétaux

Les quadrats prélevés lors la campagne C4 selon la méthodologie décrite dans la partie VIII.2.1 ont également fait l'objet d'une analyse des métaux dans les végétaux (feuilles, tiges et racines).

L'analyse des métaux dans les sols a montré que le quadrat de sortie de F1 est très contaminé en métaux (voir VIII.1.3) et cela se retrouve également dans les plantes pour Cd, Pb, As, Ni, Cu et Zn. De ce fait, il est difficile d'apporter des conclusions sur F1. Les concentrations mesurées dans

les plantes entre l'entrée et la sortie diminuent d'environ 20 % pour Cu et Zn uniquement dans F2. En revanche, tous les autres éléments mesurés dans les plantes sont plus concentrés en sortie de fossé qu'en entrée.

Pour les 2 types de prairies, la concentration en Co, Cr, Cu, Ni et Fe diminue de 20 à 80 % entre l'entrée et la sortie. La concentration en Co, Cr, Cu, Ni et Fe diminue de 20 à 80 % entre l'entrée et la sortie pour les 2 types de prairie. La concentration en As, Cd et Mn diminue entre l'entrée et la sortie de P1 alors qu'elle est stable pour P2. A l'inverse, la concentration en Zn est stable dans la P1 et diminue d'environ 35 % entre l'entrée et la sortie de P1. Seule la concentration en Pb augmente d'environ 20 % entre l'entrée et la sortie de P2 alors qu'il n'y a pas d'évolution relevée dans P1.

Les masses de métaux ont été calculées selon la même formule que pour les nutriments et sont détaillées en annexe 7.

VIII.2.4 Evaluation des micropolluants organiques dans les végétaux

Les différentes parties des végétaux (feuilles, tiges et racines) issus des quadrats prélevés lors la campagne C4 (Cf. VIII.2.1) ont fait l'objet d'analyse de 3 familles de micropolluants organiques : 6 alkylphénols, 15 pesticides et 29 pharmaceutiques. Les autres micropolluants organiques (PFA, hormones) n'ont pas été analysés.

- 6(/6) AKP n'ont jamais été quantifiés dans échantillons de feuilles et de tiges. 3 AKP ont été analysés dans certains échantillons de racines (3/8 pour 4-ter octylphénol entre 2 et 5 ng/g, et entre 3 et 33 ng/g pour NP1EC, 1/8 avec 54 ng/g pour NP2EO). Les 3 autres alkylphénols n'ont pas été quantifiés dans les racines.
- 14(/15) pesticides analysés n'ont jamais été quantifiés dans les feuilles et racines ; 13(/15) n'ont jamais été analysés dans les tiges. Le diuron a été quantifié dans 100% des échantillons de feuilles, de tiges et racines, à des concentrations comprises entre 2 et 8 ng/g (LQ: 0,3 ng/g). DMSA quantifié 1 fois dans les tiges de F1S
- 18(/29) pharmaceutiques n'ont jamais été quantifiés dans aucun échantillon de végétaux. 4 pharmaceutiques ont été quantifiés dans la presque totalité des échantillons de végétaux, à des concentrations comprises entre 6 et 50 ng/g pour la carbamazépine, 14 et 97 ng/g pour l'oxazépam, 8 à 90 ng/g pour le propranolol, 2 à 155 ng/g pour l'amisulpride.

Les masses de micropolluants organiques ont été calculées selon la même formule que pour les nutriments et sont détaillées en annexe 7.

VIII.3 Bilans matières

A partir des prélèvements effectués sur l'eau de surface, l'eau du sol, les végétaux, les dépôts et les sols, nous avons mené les bilans matières sur le phosphore, les métaux et certains micropolluants organiques. La période étudiée commence fin septembre 2015 et se termine avec les prélèvements de sols, dépôts et végétaux effectués lors de C4 (septembre 2017), soit une durée de 27 mois. Dans cette partie, nous présentons les résultats pour les prairies.

VIII.3.1 Bilan matière pour le phosphore

Eau de surface

Les mesures de débits journaliers ainsi que les résultats d'analyses des bilans 24 heures et prélèvements ponctuels permettent d'estimer le flux entrant et sortant des prairies dans l'eau de surface. Les PO_4 ont été systématiquement analysés tandis que le Pt n'a été mesuré que lors des bilans 24 heures. Une interpolation linéaire est réalisée sur les concentrations en PO_4 , plus fréquemment analysées, afin d'estimer une concentration pour chaque jour de la période étudiée. Les flux entrant et sortant sont estimés ainsi: $\sum[C]_e \times Q_e$ et $\sum[C]_s \times Q_s$. Avec les bilans 24 heures, un ratio Pt/ PO_4 a été calculé pour chaque entrée et sortie afin d'estimer la quantité de Pt entrante et sortante de chacun des pilotes en eau de surface pour que cela puisse être comparé aux quantités contenues dans les plantes, dépôts et sols. Ces ratios sont de 81%, 79%, 66% et 57% respectivement pour E1, P1S, E2 et P2S.

Après 27 mois de fonctionnement, le flux de phosphore entrant dans la prairie P1 via l'eau de surface a été de 19,6 kgP, et le flux sortant a été de 3,4 kgP (soit 16,5 et 2,8 kg de P- PO_4). Pour la prairie P2, le flux de phosphore entrant a été de 30,6 kg, et le flux sortant a été de 18,7 kg (soit 22,8 et 13,1 kg de P- PO_4). La différence en sortie provient notamment de l'infiltration plus importante pour P1 que pour P2.

Eau du sol

Sur le même principe, connaissant les débits d'entrée et de sortie ainsi que le bilan hydrique (pluviométrie, évaporation), on en déduit le débit journalier infiltré. Les résultats d'analyse de l'eau prélevée par les bougies poreuses permettent d'avoir le flux restant dans l'eau du sol au niveau de ces bougies soit 30 cm sous la surface selon $\sum[C]_{\text{bougie}} \times Q_{\text{infiltré}}$. Les valeurs mesurées dans les bougies poreuses de P1 sont très similaires, il n'y a donc qu'une seule masse calculée. En revanche, pour P2, les valeurs étaient parfois différentes entre certaines bougies et une fourchette a été estimée. Seuls les PO_4 sont mesurés car la fraction organique a été retenue en surface. Ainsi, fin septembre 2017, le flux de phosphore estimé dans l'eau du sol à 30 cm de profondeur est 3,2 kgP pour P1. Pour P2, il est compris entre 0,6 et 1,5 kg.

Dépôts et sols

Les prélèvements de dépôts et de sols lors de C4 permettent d'estimer la quantité de P stockée dans ce compartiment à partir des concentrations et masses mesurées (Figure 76). Les dépôts ont été prélevés et analysés uniquement pour P2. Le calcul a été fait en considérant la concentration des quadrats d'entrée et de sortie de chaque prairie, ce qui donne 2 valeurs d'encadrement pour

chaque pilote. Ainsi, la masse de P contenue dans les dépôts de P2 est estimée à 8-9 kg. Ces dépôts provenant majoritairement de dépôts de boues accidentels, ils n'ont probablement pas été comptabilisés dans les entrées de P2 et déséquilibrent le bilan matière. Concernant les sols, la masse de P contenue dans P1 est comprise entre 13,3 et 20,9 kg et entre 16,4 et 20,4 kg dans P2 soit des valeurs assez similaires.

On peut comparer ces valeurs à l'état initial où des prélèvements avaient été effectués dont certains dans la zone des prairies. Selon la profondeur, les concentrations en P analysées allaient de 0,37 mgP/gMS (entre 1 et 1,50 m de profondeur) à 0,66 mgP/gMS (entre 0 et 0,50 m de profondeur). Selon les calculs présentés précédemment (voir partie VIII.1.2), la quantité de P stockée initialement était comprise entre 10,5 kgP et 18,7 kgP.

En prenant la concentration moyenne de l'état initial, cela constituerait donc un gain net d'environ 0 à 7 kg de P dans le sol pour P1 et de 3 à 7 kg pour P2 selon les hypothèses choisies (entrée/sortie). Il faut toutefois considérer ces valeurs avec précaution en raison des différences de méthode d'échantillonnage et de la forte hétérogénéité du sol.

Végétaux

Les prélèvements effectués lors de C4 permettent d'avoir une estimation de la quantité de P stockée dans les végétaux (Tableau 21) correspondant à un cycle végétatif. Cette valeur est comprise entre 2,2 et 3,2 kg pour P1, entre 2,7 et 5,1 kg pour P2. Pour prendre en compte les 2 ans de fonctionnement avec un faucardage annuel, il faut donc compter les parties aériennes 2 fois mais les racines une seule fois, la valeur de P stockée est alors comprise entre 3,2 et 5,3 kg pour P1 et 4,3 et 7,8 kg pour P2.

La Figure 79 présente la répartition du phosphore dans les différents compartiments (eau sol, végétaux) permettant d'illustrer le bilan matière en phosphore sur les prairies P1 et P2 après 27 mois de fonctionnement.

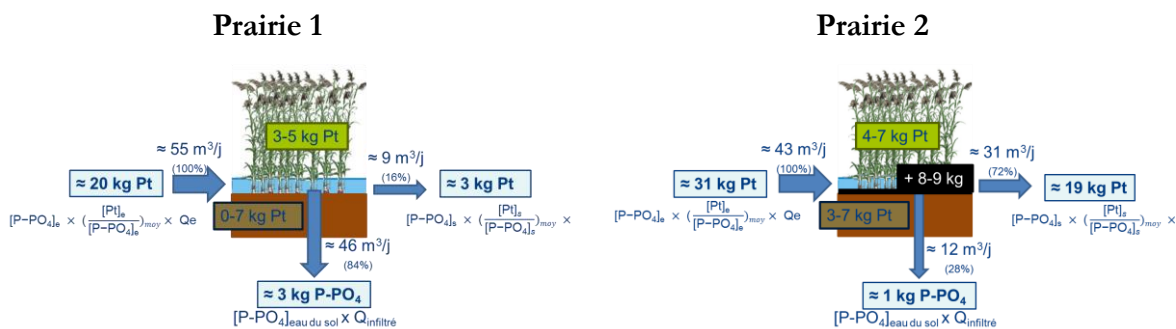


Figure 79 : Bilan matière sur le phosphore après une période de fonctionnement de 27 mois (sept.-15 à sept.-17) dans les ZRV prairie P1 et P2, et contribution des différents compartiments

Les ordres de grandeur sont cohérents mais les hétérogénéités observées ne permettent pas d'avoir des valeurs précises, notamment au niveau des plantes et du sol. Toutefois, on constate que la quantité de phosphore stockée dans les plantes semble importante par rapport à la quantité de

phosphore apportée par l'effluent appliqué (celui-ci étant bien retenu dans la station). On suspecte qu'une partie du phosphore des plantes provient du sol et des dépôts de surface.

VIII.3.2 Bilans matières pour les métaux

Concernant les métaux, la méthodologie retenue pour chaque compartiment est très similaire à celle présentée pour le phosphore. Toutefois, elle a fait l'objet d'une réflexion plus poussée afin d'intégrer l'état initial du site qui comportait déjà des métaux avant la mise en eau.

Eaux de surface

Les mesures de débits journaliers ainsi que les résultats d'analyses des bilans 24 heures permettent d'estimer le **flux entrant et sortant des pilotes dans l'eau de surface ($F_{\text{eau_entrée}}$ et $F_{\text{eau_sortie}}$)**. Les métaux n'ont été mesurés que lors des bilans 24 heures, une interpolation linéaire a donc été réalisée sur les concentrations en considérant les débits passés entre chaque campagne.

Eaux du sol

Sur le même principe, connaissant les débits d'entrée et de sortie ainsi que le bilan hydrique (pluviométrie, évaporation), on en déduit le débit journalier infiltré. Les résultats d'analyse de l'eau prélevée par les bougies poreuses lors des bilans 48 heures permettent d'avoir le flux restant dans l'eau du sol au niveau de ces bougies soit à 30 cm sous la surface. Ces flux de métaux sont ceux **potentiellement susceptibles de continuer leur migration vers la nappe (F_{bougie})**.

Végétaux

Pour chaque pilote, les masses estimées grâce aux quadrats prélevés en entrée et en sortie associées aux résultats analytiques permettent d'avoir un ordre de grandeur des **quantités stockées dans les plantes (F_{plantes})** pour les métaux suivants : As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn. Ces derniers sont les métaux retenus pour le bilan matière car ce sont les seuls qui ont été analysés dans les 3 compartiments : eau, sol et plantes.

Afin de réaliser le bilan sur les 27 mois de fonctionnement, les feuilles et tiges soit la biomasse aérienne peut être considérée comme exportable. En revanche, les quantités stockées dans les racines sont considérées comme restant dans le milieu. Les quantités stockées dans la biomasse aérienne sont donc comptées deux fois (faucardage annuel entre les 2 années) et les racines une seule fois.

Sol et dépôts

Les prélèvements de dépôts et sols lors de C4 permettent d'estimer les quantités de différents métaux stockées dans ce compartiment à partir des concentrations et masses mesurées. Les dépôts ont été prélevés et analysés uniquement pour P2 et l'entrée de F2. **Les concentrations mesurées dans le sol à C4 intègrent donc à la fois les 27 mois de fonctionnement mais également l'historique du site ($F_{\text{sol à t27}}$)**. En revanche, les dépôts proviennent majoritairement de dépôts de boues accidentels et n'ont probablement pas été comptabilisés dans les entrées. Les **flux de**

métaux apportés par les dépôts ($F_{\text{dépôts}}$) peuvent déséquilibrer le bilan matière mais sont un facteur d'explication de contamination éventuelle des eaux de surface ou du sol.

Un état initial avait été réalisé avant la construction du site mais les points de prélèvements ne se situent pas exactement aux emplacements des pilotes. Par ailleurs, l'étude de ces analyses montre une grande hétérogénéité du sol dans la composition en métaux ce qui rend difficile l'utilisation de cet état initial.

Une autre logique a donc été adoptée. Celle-ci a consisté à estimer un **état initial probable (F_{sol} à t_0)** en fonction des apports reçus par le sol au cours des 27 mois de fonctionnement ce qui revient également à estimer le **flux adsorbé ou désorbé dans le sol ($F_{\text{stock_sol}}$)**.

L'état initial a donc été estimé ainsi :

$$F_{\text{sol}} \text{ à } t_0 = F_{\text{sol}} \text{ à } t_{27} - (F_{\text{eau_entrée}} - F_{\text{eau_sortie}}) + F_{\text{bougie}} + F_{\text{dépôts}} + F_{\text{plantes}}$$

Avec $F_{\text{eau_entrée}} - F_{\text{eau_sortie}} = F_{\text{infiltré}}$

et $F_{\text{sol}} \text{ à } t_{27} - F_{\text{sol}} \text{ à } t_0 = F_{\text{stock_sol}}$

Les calculs ci-dessus ont été faits en considérant la concentration des quadrats d'entrée et de sortie de chaque pilote. Cependant, de fortes disparités ont été observées en raison des différences d'infiltration d'un pilote à l'autre. L'objectif ici étant d'étudier les métaux dans le sol, les pilotes qui infiltrent peu sont moins susceptibles d'avoir un impact sur le sol. Il a donc été choisi de se concentrer sur les prairies et notamment la prairie 1, pilotes qui infiltre le plus. L'influence de la présence d'une couche de dépôts est étudiée grâce à une comparaison avec la prairie 2.

Afin de mieux comprendre le devenir des métaux au sein de chaque pilote, des ratios considérés comme représentatif d'un comportement et explicités dans le Tableau 22, ont été calculés. Une colonne présentant le flux apporté par l'infiltration par rapport à la masse déjà présente dans le sol ($=F_{\text{infiltré}} / F_{\text{sol}} \text{ à } t_0$) a été ajoutée. L'influence des dépôts sur un pilote qui infiltre (P2) est appréhendée par le ratio flux de métaux apporté par les dysfonctionnements vs. flux classiquement apporté ($=F_{\text{dépôts}} / F_{\text{eau_entrée}}$). La question du relargage dans l'eau de surface est documentée par la dernière colonne (pilote F2 qui infiltre très peu) en comparant le flux sortant au flux entrant.

Tableau 22 : Synthèse des comportements observés des métaux selon les compartiments mis en jeu

	P1E				P2E	F2S	
	Flux mis en jeu vs. Pollution sol	Adsorbé	Relargué eau du sol (à 30 cm)	Inerte	Contribution végétaux	Apport par dysfonct.	Relargué eau de surface
	($=F_{\text{infiltré}} / F_{\text{sol}} \text{ à } t_0$)	($=F_{\text{stock_sol}} / F_{\text{infiltré}} > 0$)	($=F_{\text{stock_sol}} / F_{\text{infiltré}} < 0$)	($=F_{\text{bougie}} / F_{\text{infiltré}}$)	($=F_{\text{plantes}} / F_{\text{infiltré}}$)	($=F_{\text{dépôts}} / F_{\text{eau_entrée}}$)	($=F_{\text{eau_sortie}} / F_{\text{eau_entrée}}$)
<10%	Cd, Cr, Fe, Pb	Ba, Ni	Co		As, Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Zn	-	-
10% < x < 90%	Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Zn	As	Cr	10-30% : As, Fe 50-90% : Cr, Zn	Cd, Cr, Pb	>60% : As, Ba, Cu, Mn, Ni, Zn	-
>90%	As	-	Cd, Cu, Mn, Ni, Zn	Ba Co	Fe (>100% contribution sol ?)	Cd, Co, Cr, Fe, Pb	Cr (C1) Cd (C1 à C4) Mn (C2 à C4)

Comme le montre le Tableau 22, pour le Cd, Cr, Fe et Pb, **les quantités apportées par les flux d'eau mis en jeu sont très inférieures à ce qui est présent dans le sol. Il est donc peu probable de voir un accroissement visible de ces métaux dans le sol. En revanche, le lessivage de ces métaux est possible. Pour les autres métaux, présents dans l'eau apportée et dans le sol initial dans des ordres de grandeur à peu près similaires, il est possible que l'eau apportée apporte des modifications visibles en termes de teneur dans le sol.**

Concernant les métaux dans le sol, seul As est vraiment adsorbé dans le sol à hauteur de 60-70%. Selon les pilotes, ce comportement n'est pas systématiquement observé pour As. Ba et Ni semblent également adsorbés mais dans des proportions bien moindres. Cd, Cu, Mn, Ni et Zn sont relargués dans des proportions importantes dans l'eau du sol. Certains métaux comme Cd présentent des valeurs très importantes selon les pilotes. Les métaux comme Ba, Co, Cr et Zn semblent traverser le sol (à 30 cm) sans trop de modifications par rapport à l'eau infiltrée. Une partie de As et Fe reste présente dans l'eau du sol mais dans une moindre mesure.

La contribution des végétaux est généralement inférieure à 10% pour la plupart des métaux. Cr, Cd et Pb semblent être plus impactés mais étant données les quantités présentes dans le sol, il est probable que les plantes soient chargées en ces métaux en raison de la pollution du sol et non de l'eau apportée. Il en est de même pour Fe dans des proportions encore plus importantes.

Il est important de noter que les flux apportés par les dépôts lors de dysfonctionnements sont systématiquement supérieurs à 60% du flux entrant sur le pilote en fonctionnement « classique ». La question se pose du devenir des métaux dans ces dépôts mais il semble qu'une partie non négligeable reste piégée.

Enfin, quand l'eau ne s'infiltré quasiment pas (comme sur F2), les métaux ne sont pas forcément entraînés dans le sol mais il a été observé pour certains métaux, comme Cr, Cd et Mn, des concentrations plus élevées en surface dans l'eau de sortie par rapport à l'entrée. Cela semble mettre en avant un relargage plus ou moins important des dépôts vers l'eau de surface. C'est particulièrement marqué sur F2 mais c'est également observable dans des proportions un peu plus faibles sur d'autres pilotes tels que P2.

VIII.3.3 Bilans matières pour les micropolluants organiques

La méthodologie de bilan matière mise en œuvre pour chaque pilote est très similaire à celle mise au point pour les métaux. Les calculs ont été faits pour une période de 27 mois, en considérant les concentrations mesurées lors de chacune des 4 campagnes d'échantillonnage « Eau » pour estimer les flux d'eau, et les concentrations des quadrats d'entrée et de sortie de chaque pilote pour estimer les flux de solides (ie dépôts, végétaux, sols), supposant que l'état initial ne comportait aucun micropolluant organique (avant la mise en eau). Compte-tenu des disparités d'infiltration d'un pilote à l'autre, avec 7 et 2% d'infiltration pour les fossés 1 et 2 respectivement, contre 80 et 32% pour les prairies 1 et 2 respectivement, les contributions des compartiments sol, dépôts, végétaux sont évaluées plus spécifiquement sur les prairies.

La Figure 80 présente pour 16 micropolluants organiques (1 pesticide (diuron), 3 alkylphénols (4-ter octylphénol, 4 nonylphénol, NP1EC), 12 pharmaceutiques (acébutolol, bisoprolol, carbamazépine, cétirizine, oxazépan, propranolol, ritonavir, sotalol, amisulpride, citalopram,

lamotrigine, venlafaxine), la ventilation du flux appliqué entre dans les différents exutoires : les 2 sorties eau (ie : en surface et envoyée au sous-sol), et 3 sorties solides (ie masses stockées dans les dépôts, le sol et les végétaux). Les pointillés représentent les masses manquantes, pouvant soit provenir d'erreur d'échantillonnage ou d'analyses, soit s'expliquer par une perte par photo-oxydation ou biotransformation, dans l'eau de surface ou au passage dans le sol.

On remarque que les masses apportées et évacuées par l'eau sont supérieures à celles retrouvées dans les sols, les dépôts et les végétaux. Les masses retrouvées dans les végétaux représentent moins de 1% des flux appliqués (diuron, oxazépan, propranolol). Celles retrouvées dans le sol représentent 1 à 30% selon les ZRV (4-ter-octylphénol, 4-nonylphénol et citalopram, cétirizine, propranolol, citalopram, lamotrigine, amisulpride). Pour les autres micropolluants, le stockage dans le sol est négligeable.

Pour les **fossés** où l'infiltration a été faible, les masses retrouvées dans les végétaux représentent 0,1 à 0,3 % des flux appliqués (diuron, oxazépan, propranolol). Celles retrouvées dans le sol représentent 10% pour le fossé 1 (4-ter-octylphénol, 4-nonylphénol et citalopram) à 20-30% pour le fossé 2 (propranolol, citalopram, lamotrigine). Pour les autres micropolluants, la contribution est négligeable (<1%).

On remarque que la presque totalité des flux mesurés correspondent au flux total appliqué pour 4 micropolluants organiques (diuron, bisoprolol, sotalol, lamotrigine) sur les 2 fossés, et 2 micropolluants organiques (acébutolol, bisoprolol) sur le fossé 1, mettant en évidence une conservation de ces micropolluants face à la photodégradation ou biotransformation. Les flux reconstitués sont plus élevés que les flux appliqués sur les 2 fossés (NP1EC et ritonavir) et sur le fossé 1 (4-ter-octylphénols), suggérant une accumulation par production, relargage (composition initiale, dépôt) ou des problèmes liés à l'échantillonnage et à l'analyse. Les flux reconstitués pour les autres micropolluants sont plus faibles que les flux appliqués sur les 2 fossés (venlafaxine, citalopram, amisulpride, oxazépan, carbamazépine, cétirizine) ce qui suggère une transformation au sein de la phase eau par phototransformation, ou bien par cométabolisme.

Pour les **prairies** où l'infiltration a été importante, les masses retrouvées dans les végétaux représentent 0,1 à 0,3 % (diuron, oxazépan, propranolol) des flux appliqués sur la prairie 1 et 0,2 à 1,4% pour la prairie 2. Celles retrouvées dans le sol représentent 1 à 30% pour la prairie 1 (4-ter-octylphénol, 4-nonylphénol et citalopram) à 01-15% pour la prairie 2 (4-nonylphénol, 4-ter-octylphénol, cétirizine, propranolol, citalopram, lamotrigine, amisulpride). Pour les autres micropolluants, la contribution est négligeable (<1%).

On remarque que les bilans ne peuvent être bouclés pour aucun micropolluant. La somme des flux représente entre 20% (citalopram, venlafaxine, amisulpride) et 70% (4-nonylphénol, carbamazépine, lamotrigine) des flux appliqués pour la prairie 1, et entre 50% (citalopram, venlafaxine, amisulpride, oxazépan, acébutolol) et 80% (diuron, bisoprolol, sotalol). Ce constat suggère soit des problèmes liés à l'échantillonnage et à l'analyse, soit une transformation des micropolluants organiques lors du passage dans le sol.

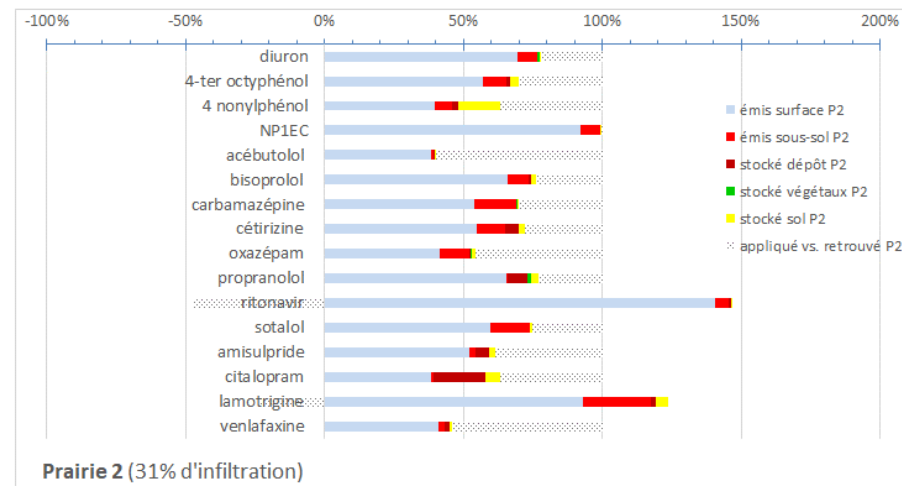
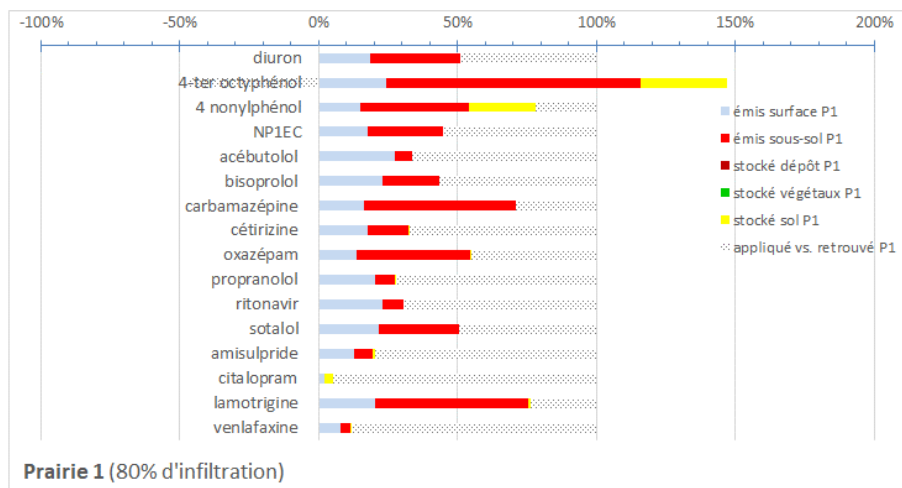
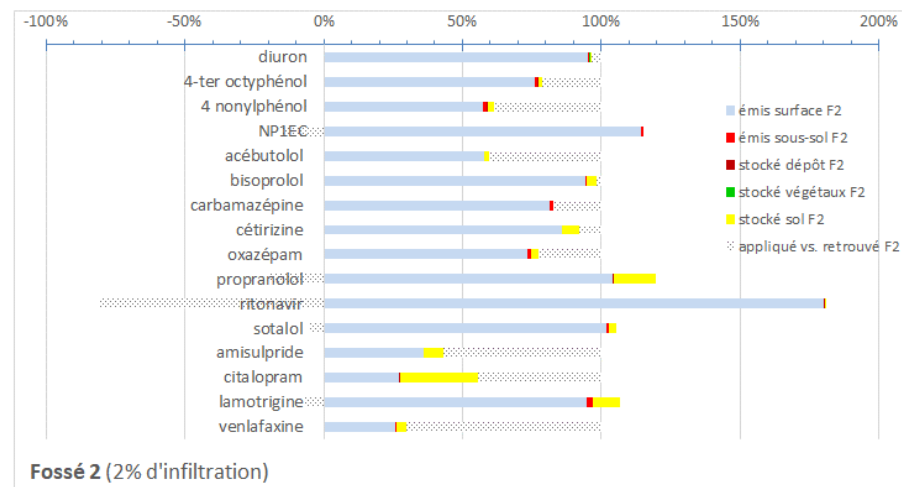
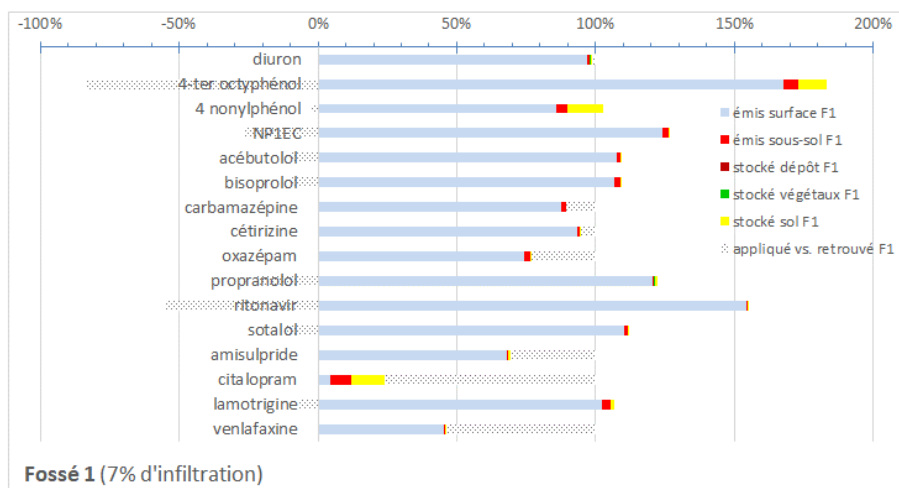


Figure 80 : Devenir de 16 micropolluants organiques appliqués entre différents exutoires (flux d'eaux émis par la sortie de surface et envoyé au sous-sol, masses mesurées dans les solides (dépôts, sols, végétaux), aux cours de 27 mois de fonctionnement des pilotes de ZRV

VIII.3.4 Conclusion tirées des bilans matières

Quatre campagnes d'échantillonnage « Eau » ont déterminé les masses de polluants entrantes (eau appliquée) et sortantes (eau de sortie, eau infiltrée) de chaque ZRV. Grâce à la méthode des quadrats, les masses présentes dans les compartiments solides ont été déterminées à l'état initial (sol) et au bout des 27 mois de fonctionnement (dépôts, sol, végétaux). Pour chacune des ZRV, nous avons analysé les données sous l'angle du bilan matière sur la période de 27 mois de fonctionnement. Nous avons ainsi obtenu quelques éléments sur le devenir des polluants en ZRV (i.e. conservation dans l'eau de surface et du sol, rétention par sorption ou transformation lors de l'infiltration dans le sol).

Pour le phosphore, nous avons mis en évidence une rétention par le sol jusqu'à 7 kg (40 à 60% du flux entrant en phosphore total). La teneur initiale en phosphore du sol et les apports accidentels (boues station amont) le cas échéant, ont conduit à des teneurs en phosphore dans les végétaux de l'ordre de 30% du flux entrant.

En raison de la composition du sol à la construction des ZRV, voire des dépôts apportés (dysfonctionnements STEP amont), on constate que les flux en Cr, Cd, Pb et Fe apportés par les effluents traités sont faibles devant les teneurs du sol. Au passage de l'eau dans le sol, peu de métaux ont été adsorbés, cependant plusieurs d'entre eux (ex. Cd, Cu, Mn, Ni et Zn) ont été remis en solution (lessivage) entraînant une dégradation de la qualité de l'eau infiltrée. Pour la plupart des métaux, les masses retrouvées dans les végétaux ont été inférieures à 10% du flux appliqué à l'exception de ceux initialement présents (Cd, Cr, Pb) partiellement absorbés par les végétaux.

Concernant les polluants organiques, les masses retrouvées dans les végétaux représentent 0,1 à 1 % des flux appliqués (diuron, oxazépam, propranolol). Les masses retrouvées dans le sol représentent 10% à 30% (4-ter-octylphénol, 4-nonylphénol, citalopram, propranolol, lamotrigine). Pour les autres micropolluants, la contribution des végétaux et du sol n'a pu être quantifiée. Nous en avons déduit que les polluants organiques sont transformés au passage de l'eau dans le sol.

Les mécanismes intervenant dans le sol devraient être approfondis afin de mieux comprendre le devenir des polluants dans le sol, et leur résilience, lors de l'infiltration de l'eau.

IX. Détermination du bioindicateur lipidique « indice-Oméga-3 »

Cette partie est un extrait synthétique du document complet Le Guedard et Bessoule (2018). Le biomarqueur lipidique, ou encore appelé Indice Oméga-3, est mesuré en complément des analyses physico-chimiques au laboratoire LEB-ADERA : sur les végétaux en place, et également sur des laitues cultivées en conditions contrôlées sur des échantillons de sol prélevés sur les ZRV. Ce bioindicateur, basé sur la composition en acides gras des végétaux, permet de mettre en évidence la présence de polluants à des doses « sub-aiguës » n'altérant ni la germination ni la croissance des plantes, voire n'entraînant pas de phénotype « visuel » particulier (ex. jaunissement, chlorose...), mais causant un stress des végétaux. Des travaux préliminaires ont déjà mis en évidence l'intérêt de ce biomarqueur sur d'autres dispositifs tels que les filtres plantés de roseaux installés depuis plus d'un an (Périssac, 33) et sur une ZRV de type bassin (Marguerites, 30). Les macrophytes utilisés étaient moins stressés en aval qu'en amont, et donc que les sols en amont retiendraient des composés (par adsorption sur les sols ou bien par dépôt de matière particulaire au pied des végétaux) ayant un impact toxique sur les végétaux.

IX.1 Rappel de la démarche

IX.1.1 Echantillonnage

Les échantillons de sol, de matériaux et de plantes ont été prélevés dans tous les pilotes de ZRV (fossé F1 et F2, prairie P1 et P2, et « autres » FH1 FH2) selon la représentation faite sur les Figure 81A et B, c'est-à-dire selon une répartition spatiale qui suit l'écoulement des eaux usées. Une campagne préliminaire a été réalisée avant la mise en eau du site expérimental (T0). Puis, lorsque les ZRV étaient en fonctionnement, 3 campagnes ont été réalisées : le 5 novembre 2015 (T1), le 12 juillet 2016 (T2) et le 6 juillet 2017 (T3).

Les échantillons collectés consistent en :

- **4 échantillons de sols** par ZRV prairie et ZRV fossé, soit 16 sols. Ces points sont localisés de l'amont vers l'aval (i.e. en début, au 1/3, au 2/3 et en fin de chaque ZRV) ; Collecte de 4 échantillons de matériaux sur la ZRV « autres » remplie de zéolite et d'argile expansée (2 pour zéolite + 2 pour argile expansée), et 3 échantillons prélevés sur la ZRV remplie de charbon actif (Cf. Figure 82.a et b), toujours pris de l'amont vers l'aval, soit 7 échantillons de matériaux. Les points sont notés S1 à S4 sur le schéma ci-dessous ;
- **Echantillons de feuilles** de roseaux des pilotes de ZRV (1 feuille de 8 individus par prairie, 1 feuille de 6 individus par fossé et ZRV-autre), Cf. Figure 82.c et d. Cet échantillonnage (test in-situ) a été mené à 2 reprises, juste après la mise en eau le 5 novembre 2015 puis le 12 juillet 2016. Ces points sont notés V1 à V4 sur le schéma ci-dessous.

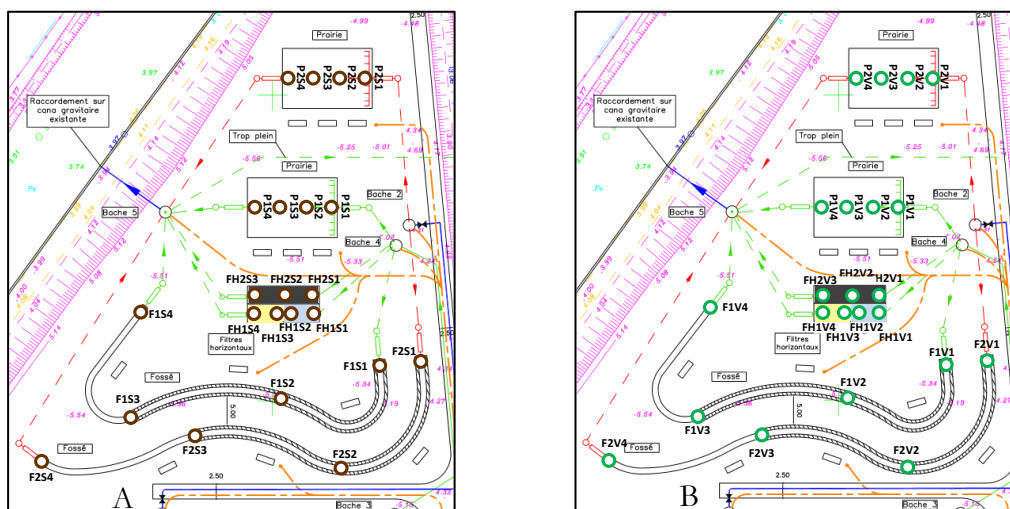
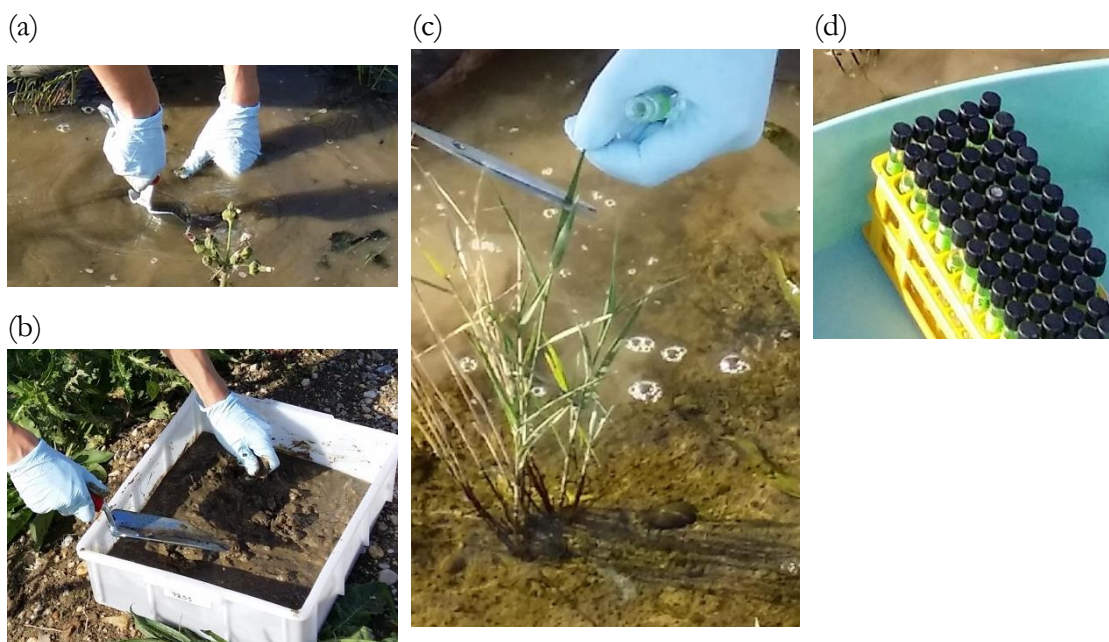


Figure 81 : Plan d'échantillonnage des sols (A) et des feuilles de roseaux (B) dans les ZRV

Des compléments sont disponibles dans les comptes rendus d'expérimentation produits par Le Guédard et Bessoule (2015, 2016 et 2017) et illustrés Figure 82.



Photographies Irstea

Figure 82 : Photographies illustrant les prélèvements de sol et de plantes pour analyse. Sol : (a) prélèvement et (b) homogénéisation. Feuilles de roseaux : (c) prélèvement et (d) conditionnement

IX.1.2 Méthodologie

Une fois échantillonnés, les sols ont été séchés pendant plusieurs semaines. Ils ont ensuite été tamisés à 4 mm, puis placés en pots horticoles, semés de 15 graines de laitue selon la norme AFNOR XP X31-233, puis exposés en conditions contrôlées de lumière, de température et d'humidité. Après 17 jours de culture, la feuille la plus âgée a été coupée aux ciseaux pour analyser les acides gras selon la méthode évoquée ci-dessous.

La composition en acides gras des feuilles obtenues a été déterminée sur les échantillons de feuilles de Laitues poussées sur les échantillons de sol/matériaux, et aussi sur les échantillons de feuilles de Roseaux. L'analyse est réalisée par GC-FID après extraction, selon des conditions d'analyse décrites par Le Guédard et Bessoule (2016). Les pourcentages de chaque acide gras sont déterminés pour chaque point, puis le bioindicateur lipidique défini comme le rapport « (C18:3)/(C18:0 + C18:1 + C18:2) » est calculé. **Ce paramètre diminue en présence de polluants.**

IX.2 Résultats

Les résultats pour l'Indice Oméga-3 sont extraits du document Le Guedard et Bessoule (2018), dans lequel sont également présentés les bruts. Il est à noter qu'il n'est pas opportun de comparer les valeurs absolues de l'indice Oméga-3 des végétaux prélevés in situ d'une saison à l'autre, car les végétaux régulent leur composition en acides gras selon les conditions climatiques pour maintenir une fluidité adéquate des membranes biologiques (Falcone, 2004).

IX.2.1 Analyses in-situ

- In-situ : ZRV type fossé

En novembre 2015, aucune différence significative n'était observée pour l'Indice Oméga-3 mesuré sur les roseaux prélevés de l'amont vers l'aval, que ce soit pour la ZRV fossé 1 (Figure 83 (boxplots vert)) ou la ZRV fossé 2 (Figure 83 (boxplots rouge)).

En Juillet 2016, pour la ZRV fossé 1 (Figure 83 (boxplots vert)), contrairement aux résultats obtenus en Novembre 2015, une légère différence significative était observée avec un Indice Oméga-3 plus faible en amont qu'en aval. Pour la ZRV fossé 2 (Figure 83 (boxplots rouge)), une légère différence significative était aussi observée, cependant contrairement à la ZRV fossé 1, l'Indice Oméga-3 était plus faible en aval qu'en amont. Or, lors d'une visite du site en Mai 2016, il a pu être observé que les roseaux, présents en aval du fossé 2, étaient complètement envahis et étouffés par des mauvaises herbes qui cachaient la lumière naturelle aux roseaux. Dans ces conditions, le manque de lumière nécessaire à la croissance des roseaux situés en aval a entraîné un retard dans leur croissance par rapport à ceux situés en amont. L'Indice Oméga-3 étant corrélé à la croissance des végétaux, ce retard de croissance peut expliquer que l'Indice Oméga-3 soit plus faible en aval.

En Juillet 2017, contrairement aux résultats obtenus en Juillet 2016, aucune différence significative n'est observée pour l'Indice Oméga-3 mesuré sur les roseaux prélevés de l'amont vers l'aval sur la ZRV fossé 2 (Figure 83 (boxplots rouge)). Ces résultats viennent appuyer le fait que la diminution de l'Indice Oméga3 observée en Juillet 2015 était due au retard de croissance des roseaux. En ce qui concerne la ZRV fossé 1 (Figure 83 (boxplots vert)), l'Indice Oméga-3 mesuré à partir des sols prélevés en S2 est significativement plus élevé que celui obtenu à partir des sols S1, S3 et S4, alors que ce point était le plus bas en Juillet 2016.

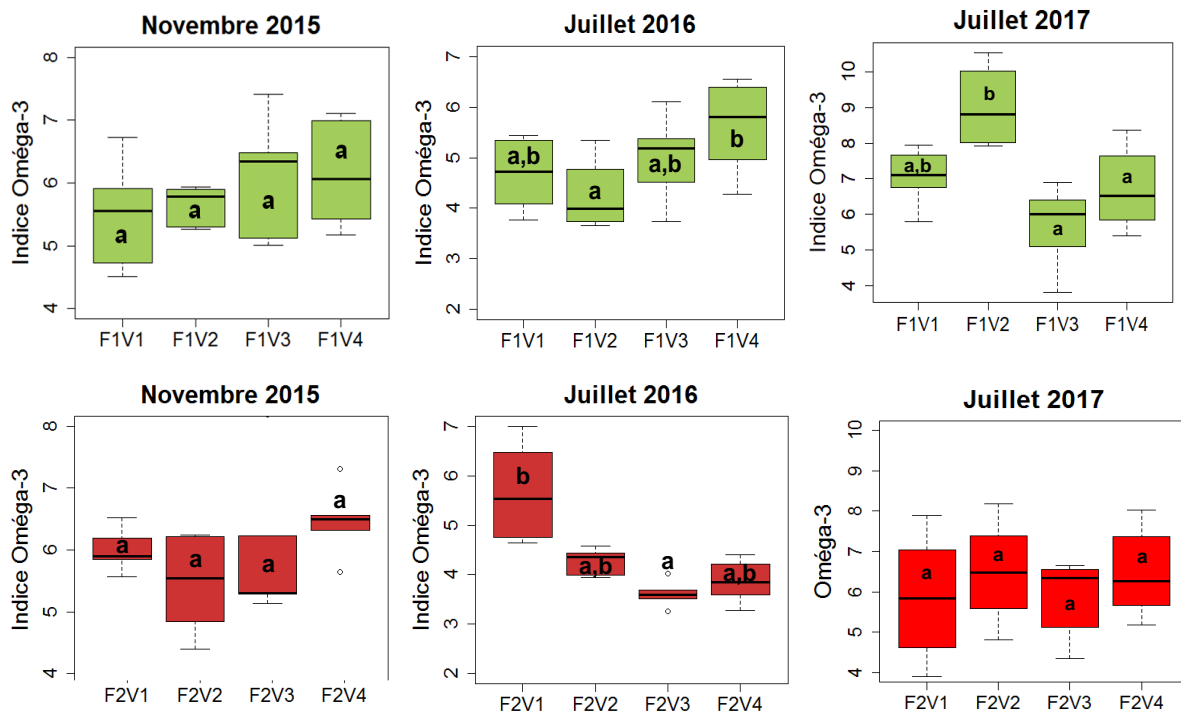


Figure 83 : Indice Oméga-3 mesuré sur 6 roseaux prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 en 4 points de la ZRV de type fossé soit (F1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,407$ (Novembre 2015), $p=0,057$ (Juillet 2016), $p=0,220$ (Juillet 2017) ; $n=6$), soit (F2 : boxplots rouge) alimentée par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,081$ (Novembre 2015), $p=0,011$ (Juillet 2016), $p=0,697$ (Juillet 2017); $n=6$)

Les résultats de l'Indice Oméga-3 exprimés en moyennant (Figure 84) tous les points de prélèvement (S1, S2, S3 et S4) de chaque ZRV de type fossé (F1 et F2) ne montrent aucune différence significative entre les deux ZRV (F1 et F2) quelle que soit la date de prélèvement.

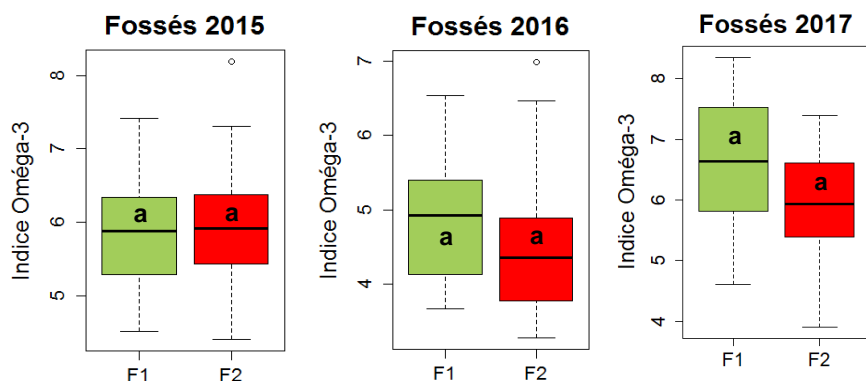
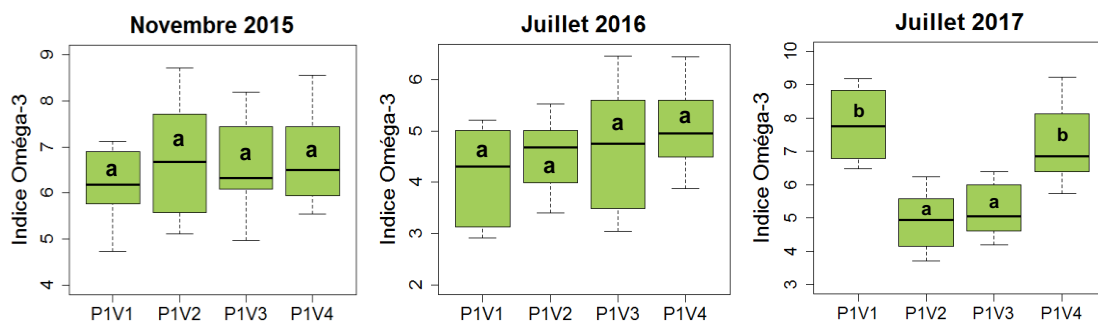


Figure 84 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de roseaux prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 sur les ZRV de type fossé, tous points de prélèvements confondus, (F1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié et (F2 : boxplots rouge) alimenté par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,617$ (Novembre 2015), $p=0,110$ (Juillet 2016), $p=0,095$ (Juillet 2017) ; $n=24$)

- In-situ : ZRV type prairie

Comme les résultats obtenus en Novembre 2015 pour les ZRV de type prairie, en Juillet 2016, il n'y avait aucune différence significative pour l'Indice Oméga-3 mesuré sur les roseaux prélevés de l'amont vers l'aval que ce soit pour la ZRV prairie 1 ou la ZRV prairie 2 (Figure 85, résultats bruts en Annexe 3).

En Juillet 2017 (Figure 85), quelle que soit la ZRV prairie (P1 ou P2), l'indice Oméga-3 est significativement plus faible au niveau des points de mesure réalisés au 1/3 et au 2/3 de la ZRV (S2 et S3) contrairement à ceux prélevés en amont et en aval de la ZRV (S1 et S4), juste à l'entrée et à la sortie des effluents. **D'après ces résultats, il semble que les roseaux soient plus stressés au centre de la ZRV qu'en amont ou en aval, ce qui peut être imputable à une rétention des contaminants.**



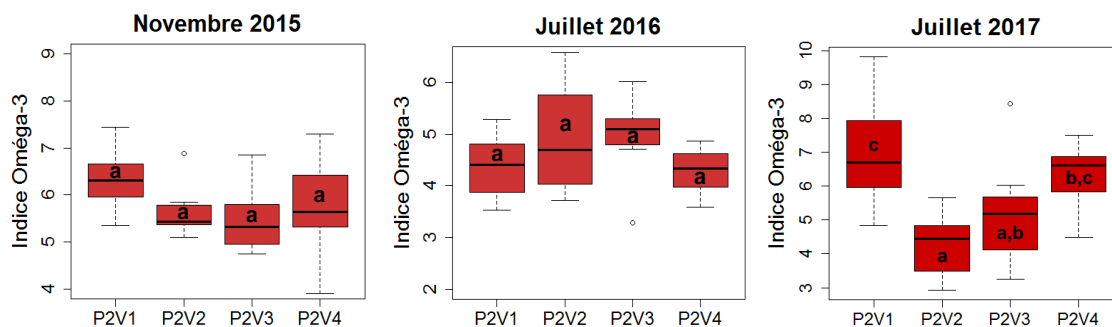


Figure 85 : Indice Oméga-3 mesuré sur 6 roseaux prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 en 4 points de la ZRV de type prairie soit (P1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,797$ (Novembre 2015), $p=0,429$ (Juillet 2016), $p<0,0001$ (Juillet 2017) ; $n=6$), soit (P2 : boxplots rouge) alimentée par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,105$ (Novembre 2015), $p=0,174$ (Juillet 2016), $p=0,002$ (Juillet 2017) ; $n=6$)

Les résultats de l'Indice Oméga-3 exprimés en moyennant (Figure 86) tous les points de prélèvement (S1, S2, S3 et S4) de chaque ZRV de type prairie (P1 et P2) montrent une différence significative entre les deux ZRV (P1 et P2) en Novembre 2015 et en Juillet 2017. En effet, à ces deux dates de prélèvements, comme pour la ZRV fossé 2, l'Indice Oméga-3 est plus faible pour la ZRV prairie 2 que pour la ZRV prairie 1. En Juillet 2016, aucune différence significative n'avait été obtenue.

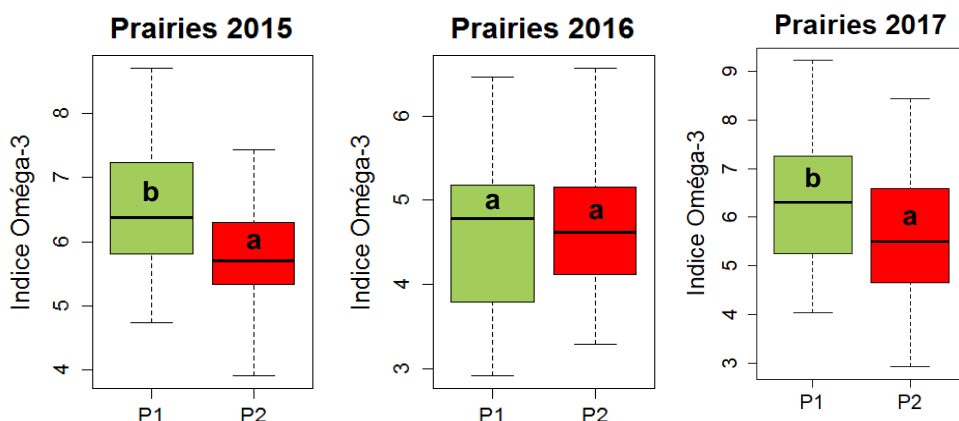


Figure 86 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de roseaux prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 sur les ZRV de type prairies, tous points de prélèvements confondus, (F1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié et (F2 : boxplots rouge) alimentée par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,002$ (Novembre 2015), $p=0,963$ (Juillet 2016), $p=0,003$ (Juillet 2017) ; $n=32$)

- In-situ : ZRV autres garnis de matériaux adsorbants

Alors qu'aucune différence significative n'était observée pour la ZRV charbon actif (FH2) en Novembre 2015 et en Juillet 2016, une diminution de l'Indice Oméga-3 est observée en Juillet 2017 pour les points de mesure S2 et S3 (Figure 87). Il semble donc que les roseaux soient plus stressés en aval qu'en amont de la ZRV. **Le charbon actif est connu pour retenir fortement les contaminants mais aussi les éléments nutritifs.** Il est ainsi possible qu'en Juillet 2017, le charbon présent dans le premier tronçon de la ZRV FH2 soit saturé et absorbe ainsi moins les nutriments en amont qu'en aval, les rendant ainsi disponibles pour les roseaux qui sont, comme l'indique l'Indice Oméga-3, en « meilleure santé ».

Pour la ZRV de type zéolite + argile expansée (FH1), aucune différence significative n'était observée en Novembre 2015 pour l'Indice Oméga-3 mesuré sur les roseaux prélevés de l'amont vers l'aval (Figure 87). En Juillet 2016, l'indice Oméga-3 était significativement plus faible sur la partie de la ZRV contenant de la zéolite (en moyenne sur FH1V1 et FH1V2 : $2,92 \pm 0,73$), que la partie de la ZRV contenant de l'argile (en moyenne sur FH1V3 et FH1V4 : $4,23 \pm 1,07$). Il semble donc que les plantes étaient beaucoup plus stressées sur la partie zéolite que sur la partie argile, ce qui pouvait être dû :

- soit au fait que la zéolite absorbe les nutriments et peut entraîner une réduction de 30% de ceux-ci, alors que l'argile ne les absorbe pas
- soit au relargage par la zéolite de certains métaux pendant une certaine durée après le démarrage des ZRV
- soit à la rétention des contaminants en amont de la ZRV, i.e. dans la partie contenant la zéolite

En Juillet 2017, aucune différence significative n'est observée entre les différents points de mesure. Ainsi, suivant les conclusions précédentes, il est probable que comme pour le charbon actif, la zéolite commence à être saturée en amont rendant les nutriments disponibles pour les roseaux par relargage.

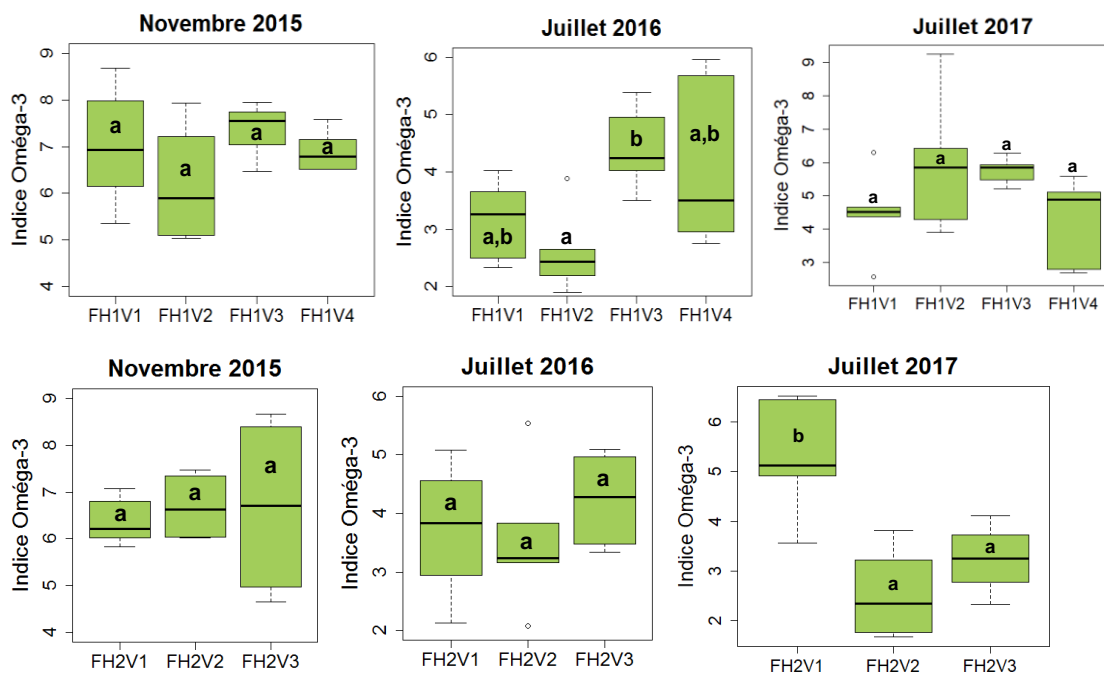


Figure 87 : Indice Oméga-3 mesuré sur 6 roseaux prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 en 4 points de la ZRV zéolite/argile expansée (FH1) et en 3 points de la ZRV charbon actif (FH2) alimentée par un effluent secondaire nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; FH1 : $p=0,288$ (Novembre 2015), $p=0,045$ (Juillet 2016), $p=0,116$ (Juillet 2017) ; FH2 : $p=0,751$ (Novembre 2015), $p=0,296$ (Juillet 2016), $p=0,005$ (Juillet 2017) ; $n=6$)

IX.2.2 Analyses ex-situ

Toutes les valeurs obtenues (Novembre 2015, Juillet 2016 et Juillet 2017) ont été calculées en relatif par rapport aux valeurs obtenues pour les sols de référence prélevés avant la mise en eau (T0). Par ailleurs, comme mentionné dans le Matériel et Méthodes, un fertilisant a été ajouté pour la culture des laitues. Ainsi, l'apport de fertilisant lors de la culture des laitues permet de prendre en considération uniquement l'impact des contaminants sur l'indice Oméga-3, contrairement aux analyses faites in situ qui prennent en compte les impacts des contaminants sur l'indice Oméga-3 mais aussi les effets dû au manque de nutriments, notamment en azote et en phosphore de par la présence de matériaux adsorbants.

- Ex-situ : ZRV type fossé

Les résultats obtenus pour l'Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés sur les ZRV de type fossé en Novembre 2015 (T1), en Juillet 2016 (T2) et en Juillet 2017 (T3) sont représentés Figure 88.

En novembre 2015, que ce soit pour la ZRV fossé 1 (F1) ou la ZRV fossé 2 (F2), seul le point de mesure réalisé le plus en amont (S1) différait significativement des autres points de mesure (S2, S3, S4). Ces résultats montrent que les sols prélevés en S1 ont moins d'impact sur les laitues que ceux prélevés en S2, S3 et S4.

En juillet 2016, pour les deux types de ZRV (F1 et F2), l'Indice Oméga-3 était significativement plus faible en amont qu'en aval. Les sols prélevés en amont entraînaient donc un impact sur les laitues.

Pour la ZRV fossé 1, cet impact est toujours observé en Juillet 2017, ce qui n'est pas le cas pour la ZRV fossé 2, puisque l'Indice Oméga-3 est plus faible en aval qu'en amont.

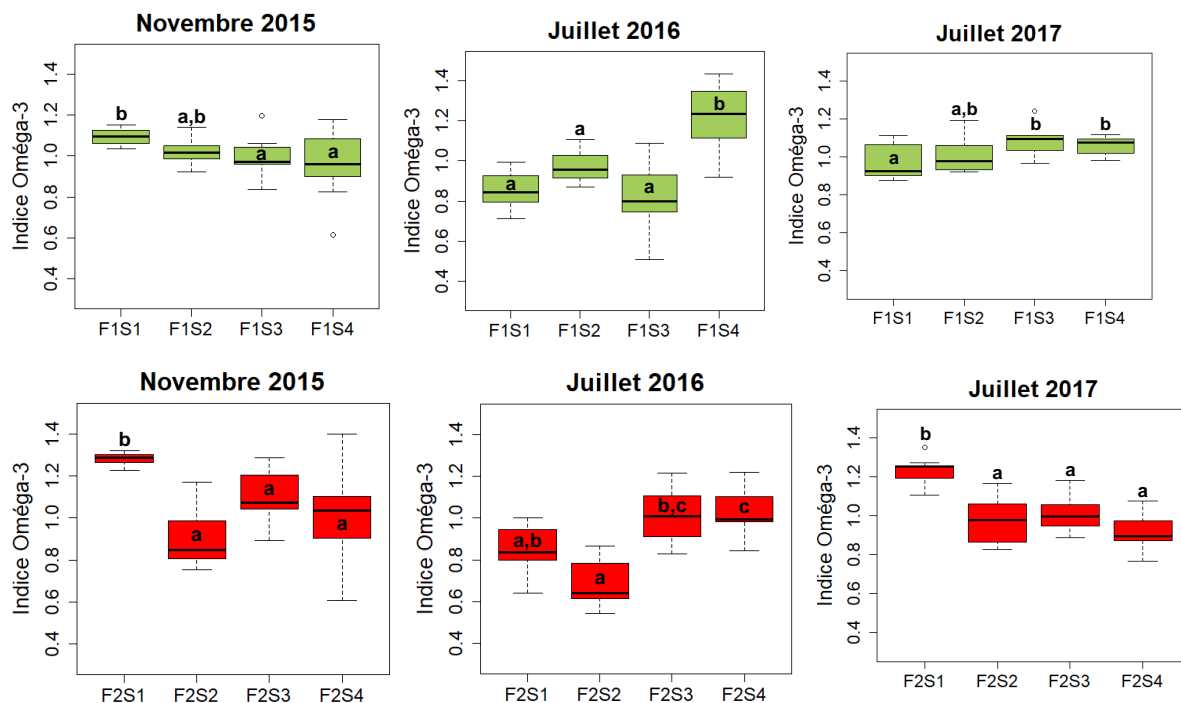


Figure 88 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 en 4 points de la ZRV de type fossé soit (P1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,039$ (Novembre 2015), $p=0,0002$ (Juillet 2016), $p=0,029$ (Juillet 2017) ; $n=6$), soit (P2 : boxplots rouge) alimentée par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,0005$ (Novembre 2015), $p=0,0001$ (Juillet 2016), $p=0,0002$ (Juillet 2017) ; $n=6$)

Les résultats de l'Indice Oméga-3 exprimés en moyennant (Figure 89) tous les points de prélèvement (S1, S2, S3 et S4) de chaque ZRV de type fossé (F1 et F2) montrent que l'indice Oméga-3 est significativement plus faible en Juillet 2016 (T2) qu'en Novembre 2015 (T1), quelle

que soit la ZRV (F1 et F2). Ainsi, dix mois après l'alimentation des ZRV de type fossé avec les effluents non nitrifiés (F2), les sols semblaient avoir plus d'impact sur la santé des laitues. Cependant, en Juillet 2017, l'Indice Oméga-3 ne diffère plus significativement de celui obtenu en Novembre 2015.

Par ailleurs, comme les résultats obtenus in situ sur les roseaux, quelle que soit la date de prélèvement, aucune différence significative n'est observée entre la ZRV fossé 1 et la ZRV fossé 2.

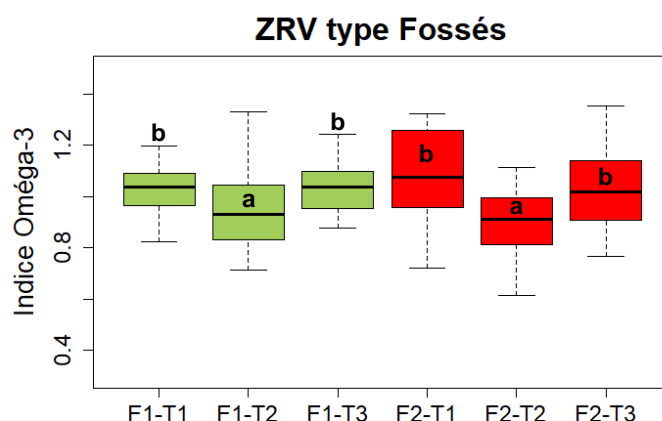


Figure 89 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015 (T1), en Juillet 2016 (T2) et en Juillet 2017 (T3) sur les ZRV de type fossé, tout point de prélèvements confondus, (F1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié et (F2 : boxplots rouge) alimentée par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p < 0,0001$; $n = 36$)

- Ex-situ : ZRV type prairie

Les résultats obtenus pour l'Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols des ZRV de type prairie prélevés en Novembre 2015 (T1), en Juillet 2016 (T2) et en Juillet 2017 (T3) sont représentés Figure 90.

En novembre 2015, concernant la ZRV recevant l'effluent nitrifié (P1), seul le point de mesure réalisé le plus en amont (S1) différait significativement des autres points de mesure (S2, S3, S4). Ces résultats montrent que, comme en Novembre 2015 pour les fossés, le sol prélevé en S1 de la ZRV prairie 1 (P1) avait moins d'impact sur les laitues que ceux prélevés en S2, S3 et S4. Pour la ZRV prairie 2 (P2), l'indice Oméga-3 mesuré à partir des sols prélevés en S1 et S3 est significativement plus faible que celui mesuré à partir des sols prélevés en S2 et S4.

En Juillet 2016, pour la ZRV prairie 1 (P1), l'indice Oméga-3 était significativement plus élevé au niveau du point de mesure réalisé le plus en amont de la ZRV (S1), comme en Novembre 2015. Cependant, contrairement à Novembre 2015, l'indice Oméga-3 mesuré à partir des sols prélevés en S3 était significativement plus faible que celui obtenu à partir des sols S2 et S4. En ce qui

concerne la ZRV prairie 2 (P2), un fort impact des sols prélevés en S1 avait été observé puisqu'aucune laitue n'avait poussé sur ce sol. En ce qui concerne les sols prélevés en S2, S3 et S4, aucune différence significative n'était observée.

En Juillet 2017, une diminution de l'Indice Oméga-3 est observée sur les sols prélevés au point de mesure S3, quelle que soit la ZRV (P1 et P2). Ainsi, comme les résultats obtenus in situ avec les roseaux, **il semble que les sols présents au milieu des ZRV P1 et P2 impactent les laitues contrairement aux sols présents en amont et en aval des ZRV.**

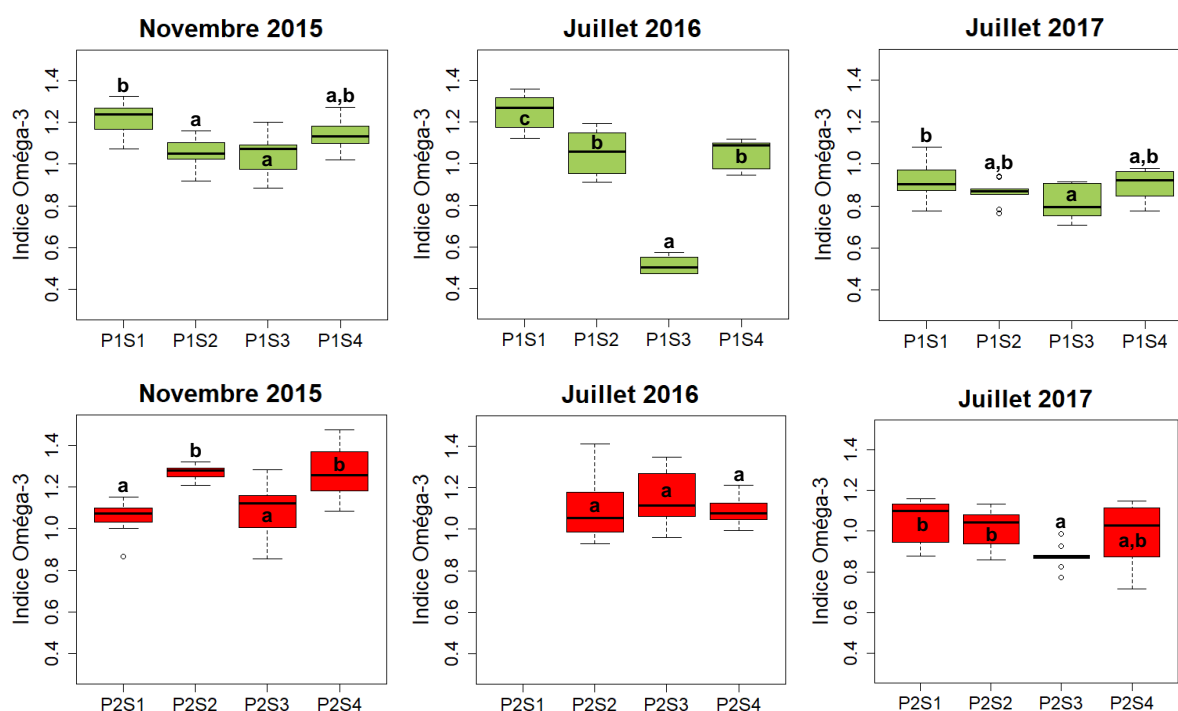


Figure 90 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 en 4 points de la ZRV de type prairie soit (P1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,002$ (Novembre 2015), $p<0,0001$ (Juillet 2016), $p=0,03$ (Juillet 2017) ; $n=9$), soit (P2 : boxplots rouge) alimentée par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p=0,0001$ (Novembre 2015), $p=0,628$ (Juillet 2016), $p=0,02$ (Juillet 2017) ; $n=9$)

D'après les résultats de l'Indice Oméga-3 exprimés en moyennant (Figure 91) tous les points de prélèvement (S1, S2, S3 et S4) de chaque ZRV de type prairie (P1 et P2), **une diminution significative de l'indice Oméga-3 est observée chaque année pour les deux ZRV (P1 et P2).**

Par ailleurs, aucune différence significative n'est observée entre la ZRV Prairie 1 et la ZRV Prairie 2 en Novembre 2015 et en Juillet 2016. En Juillet 2017, une différence significative est observable,

cependant, contrairement aux résultats obtenus in situ avec les roseaux, **ce sont les sols de la Prairie 1 qui semblent avoir le plus d'impact sur les laitues.**

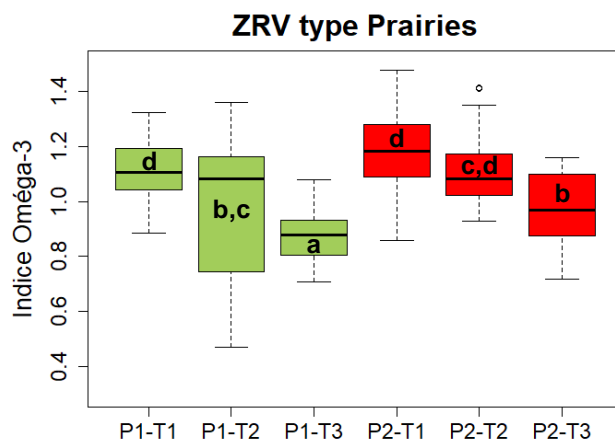


Figure 91 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015 (T1), en Juillet 2016 (T2) et en Juillet 2017 (T3) sur les ZRV de type prairie, tout point de prélèvements confondus, (P1 : boxplots vert) alimentée par un effluent secondaire nitrifié et (P2 : boxplots rouge) alimentée par un effluent non-nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p < 0,0001$; $n = 36$)

- Ex-situ : ZRV autres avec matériaux adsorbants

Les résultats obtenus pour l'Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols des ZRV de type autres prélevés en Novembre 2015 (T1), en Juillet 2016 (T2) et en Juillet 2017 (T3) sont représentés Figure 92 à Figure 94.

En Novembre 2015, en ce qui concerne la ZRV Autre 1 (zéolite et argile), une différence significative de l'indice Oméga-3 était observée entre les points de mesure réalisés dans la zone contenant la zéolite (S1, S2) et ceux prélevés dans la zone contenant de l'argile (S3, S4). En effet, une diminution significative de l'indice Oméga-3 était observée pour les laitues cultivées sur l'argile, ce qui montrait que les substrats prélevés au niveau de l'argile avaient plus d'impact sur les laitues que ceux prélevés au niveau de la zéolite. En revanche, aucune différence significative n'était observée entre l'amont et l'aval de ces deux matériaux.

En Juillet 2016, la même diminution était observée entre les deux matériaux adsorbants de la ZRV de type Autres 1 (zéolite (S1, S2) et argile (S3, S4)). Par ailleurs, de même qu'en Novembre 2015, aucune différence de l'Indice Oméga-3 n'a été observée entre l'amont et l'aval de chaque matériau.

En Juillet 2017, malgré l'apport de fertilisant, aucune laitue n'a poussé sur les sols prélevés dans la zone contenant la zéolite, ce qui peut être imputable à l'impact de contaminants. Par ailleurs, la partie contenant de l'argile présente un Indice Oméga-3 significativement plus faible en amont qu'en aval. Il y a donc possiblement aussi un impact des contaminants sur les laitues, plus important en amont de la partie contenant l'argile.

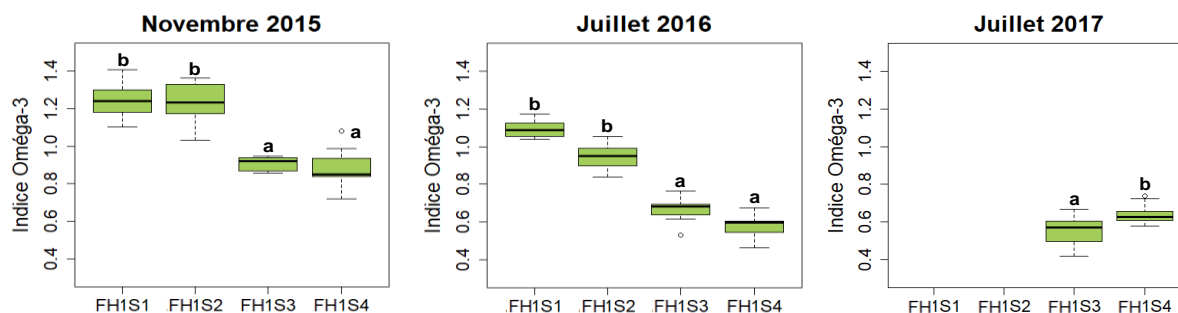


Figure 92 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 en 4 points de la ZRV zéolite/argile expansée (FH1) et en 3 points de la ZRV charbon actif (FH2) alimentée par un effluent secondaire nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p < 0,0001$ (Novembre 2015), $p < 0,0001$ (Juillet 2016), $p < 0,0001$ (Juillet 2017) ; $n=9$)

Les résultats de l'Indice Oméga-3, exprimés en moyennant (Figure 93) tous les points de prélèvement par matériau (S1, S2 pour la zéolite (FH1Z) et S3 et S4 pour l'argile (FH1A)), montrent que l'Indice Oméga-3 diminue significativement d'année en année ($1,06 \pm 0,20$ en Novembre 2015, $0,82 \pm 0,22$ en Juillet 2016 et $0,60 \pm 0,08$ en Juillet 2017). **Ainsi, il semble que d'une année sur l'autre, les matériaux adsorbants ont plus d'impact sur la santé des laitues, ce qui peut être dû à la rétention des contaminants.**

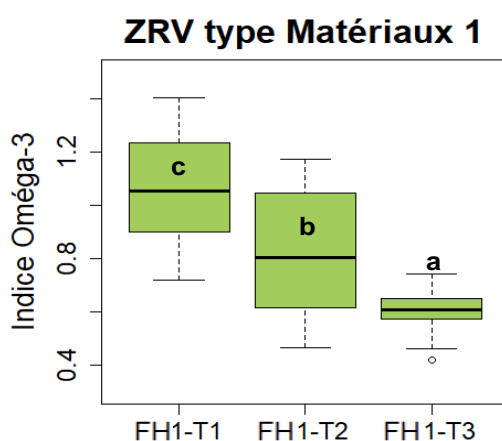


Figure 93 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015 (T1), en Juillet 2016 (T2) et en Juillet 2017 (T3) sur la ZRV de type Autre 1 (Zéolite et Argile), tout point de prélèvements confondus par matériau (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p < 0,0001$; $n=36$)

En Novembre 2015, en ce qui concerne la ZRV Autre 2 (charbon actif), une diminution significative de l'indice Oméga-3 était observée de l'amont vers l'aval (Figure 94). En Juillet 2016, comme les résultats obtenus avec les roseaux, aucune diminution significative n'était observée entre l'amont et l'aval.

En Juillet 2017, une diminution significative de l'Indice Oméga-3 est observée en amont de la ZRV FH2. Il y a donc un impact des sols sur les laitues en amont de la ZRV Autre 2, ce qui peut être imputable à une rétention des contaminants en amont.

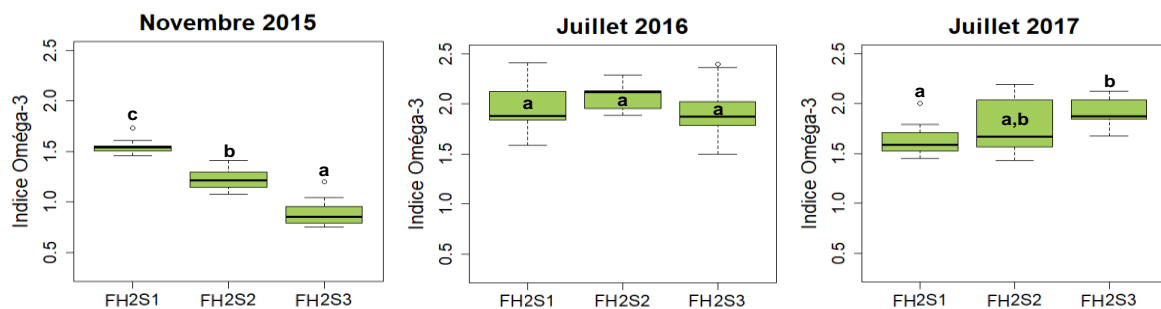


Figure 94 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015, en Juillet 2016 et en Juillet 2017 en 4 points de la ZRV zéolite/argile expansée (FH1) et en 3 points de la ZRV charbon actif (FH2) alimentée par un effluent secondaire nitrifié (Test Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p < 0,0001$ (Novembre 2015), $p = 0,280$ (Juillet 2016), $p = 0,035$ (Juillet 2017) ; $n = 9$)

Les résultats de l'Indice Oméga-3, exprimés en moyennant (Figure 95) tous les points de prélèvement (S1, S2, S3) réalisés sur la ZRV contenant du charbon actif, montrent que l'indice Oméga-3 est significativement plus élevé en Juillet 2016 qu'en Novembre 2015 ($2,00 \pm 0,24$ et $1,23 \pm 0,29$, respectivement). En revanche, il est significativement plus faible en Juillet 2017 qu'en Juillet 2016 ($1,78 \pm 0,23$ et $2,00 \pm 0,24$, respectivement). L'augmentation de l'Indice Oméga-3 de Novembre 2015 à Juillet 2016 peut être due au fait que le charbon actif étant un matériau qui adsorbe fortement les nutriments, l'apport de fertilisant en Novembre 2015 n'a pas dû être suffisant pour obtenir une saturation de ce matériau. Ainsi, en Novembre 2015, l'impact des sols sur les laitues est peut-être dû à la non disponibilité des nutriments. En Juillet 2017, comme il a été précédemment observé in situ avec les roseaux, le charbon actif arrivant à saturation dans la première partie du filtre, un impact des contaminants commence possiblement à être observé.

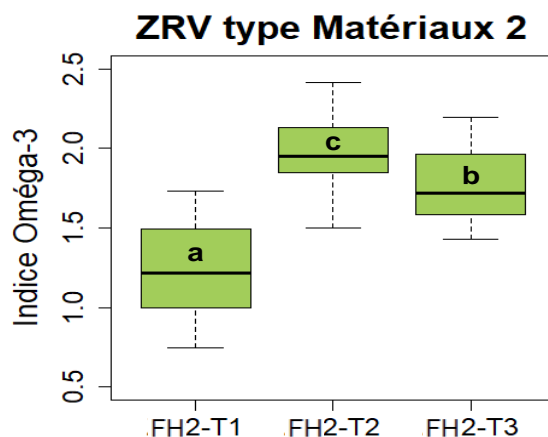


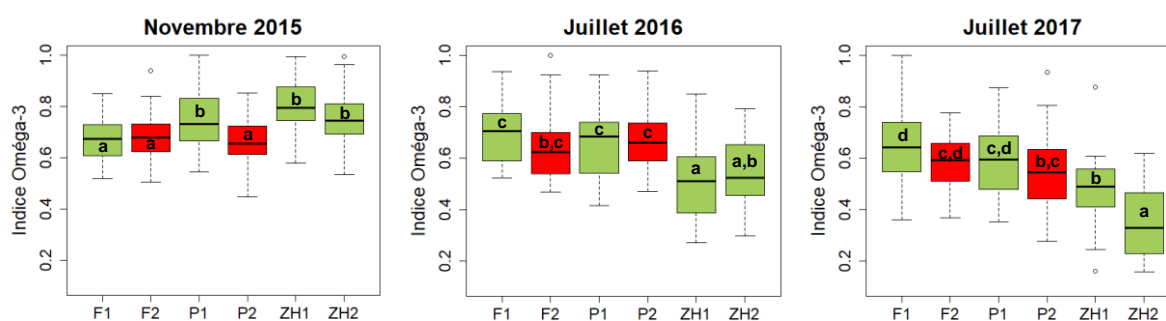
Figure 95 : Indice Oméga-3 mesuré à partir de feuilles de laitues cultivées sur les sols prélevés en Novembre 2015 (T1), en Juillet 2016 (T2) et en Juillet 2017 (T3) sur la ZRV Autre 2 (Charbon actif), tout point de prélèvements confondus par matériau (Test de Kruskal-Wallis suivi d'un test posthoc de Dunn ; $p < 0,0001$; $n = 36$)

IX.3 Conclusion

D'après les analyses réalisées in situ, en Novembre 2015, quelle que soit la ZRV considérée, aucune différence significative n'était observée pour l'indice Oméga-3 mesuré sur les roseaux prélevés de l'amont vers l'aval des ZRV. Les roseaux ayant été plantés seulement 2 mois avant les premiers prélèvements et la mise en eau n'ayant été réalisée qu'un mois avant, il était très probable que cette durée soit trop courte pour voir un impact de la rétention des contaminants sur ces végétaux prélevés de l'amont vers l'aval des ZRV. Les résultats obtenus en Novembre 2015 ex situ montraient de façon générale, une diminution de l'Indice Oméga-3 de l'amont vers l'aval qui pouvait être due à la rétention en amont des ZRV de la matière organique apportée par les effluents.

Pour la campagne réalisée en Juillet 2016, les ZRV avaient un peu évolué par rapport à Novembre 2015, des effets sur les roseaux en amont des ZRV commençaient à être observés notamment pour la ZRV de type fossé recevant l'effluent E1 (F1). Les analyses réalisées ex situ, en Novembre 2016, sur des laitues montraient, quant à elles, des différences significatives en amont de chacune des ZRV de type fossé (F1 et F2). Cette diminution de l'Indice Oméga-3 en amont de la ZRV fossé 2 n'avait probablement pas pu être observée in situ à cause de l'envahissement de la fin du fossé par des mauvaises herbes cachant la lumière naturelle aux roseaux. En ce qui concerne les ZRV de type prairie, alors qu'aucune différence n'était observée in situ, une diminution de l'Indice Oméga-3 au 2/3 (point S3) de la ZRV prairie 1 pouvait être observée ex situ, ce qui n'était pas le cas pour la prairie 2. Comme in situ, aucun effet n'était observé ex situ pour les ZRV de type Autres. Les résultats obtenus, tous sols confondus, montraient que les sols prélevés en Juillet 2016 impactaient plus les laitues que ceux prélevés en Novembre 2015, sauf pour la ZRV contenant le charbon actif.

Concernant la campagne réalisée en Juillet 2017, la diminution de l'Indice Oméga-3 observée in situ en amont de la ZRV de type fossé 1 en Juillet 2016 n'est pas retrouvée. En effet, c'est le contraire, l'Indice Oméga-3 est plus faible en aval qu'en amont. Les résultats obtenus ex situ montrent cependant, un impact des sols en amont de la ZRV fossé 1, mais qui reste plus faible que celui obtenu en Juillet 2016. Quant à la ZRV fossé 2, alors qu'aucune différence n'est observée in situ, l'Indice Oméga-3 est plus faible en aval qu'en amont ex situ. Par ailleurs, pour les deux ZRV fossés, une augmentation de l'indice Oméga-3, tous sols confondus, est observable en Juillet 2017 par rapport à Juillet 2016. Les résultats obtenus pour les ZRV prairies in situ montrent une diminution significative de l'Indice Oméga-3 au centre (S2 et S3) de chacune des ZRV P1 et P2. Cette même diminution est observée ex situ pour les 2 prairies. Par ailleurs, les résultats ex situ, tous sols confondus, permettent d'observer que les sols prélevés en Juillet 2017 dans les deux ZRV de type prairie impactent plus les laitues que ceux prélevés en Juillet 2016. Concernant les ZRV Autres garnies de matériaux adsorbants, une diminution de l'Indice Oméga-3 de l'amont vers l'aval est observée ex situ, ce qui n'était pas le cas in situ. En effet, aucune différence n'est observée pour la ZRV Autre 1, et pour la ZRV Autre 2, l'Indice Oméga-3 est plus faible en aval qu'en amont. Les résultats obtenus, tous sols confondus, montrent que les matériaux adsorbants prélevés dans les ZRV Autres en Juillet 2017 impactent plus les laitues que ceux prélevés en Juillet 2016.



En conclusion, les résultats obtenus ex situ, tous sols confondus, ont permis de montrer que les sols prélevés dans les ZRV en Juillet 2017 impactent plus les laitues que ceux prélevés en Juillet 2016, sauf pour les ZRV fossés. **Il est donc probable que ces ZRV retiennent certains contaminants.** Par ailleurs, la comparaison des résultats, obtenus in situ pour chaque ZRV par année, permet de mettre en évidence **une diminution significative de l'Indice Oméga-3 sur les ZRV de type Autres d'une année sur l'autre, en comparaison avec les ZRV de type prairie et fossé, la plus grande diminution étant obtenue pour la ZRV Autre 2 (charbon actif).** En Juillet 2017, la ZRV prairie 2 commence aussi à se distinguer des autres ZRV F1, F2 et P1. **Ces résultats montrent ainsi que les sols des ZRV P2, FH1 et FH2 sont ceux qui ont le plus d'impact sur les roseaux et qui possiblement retiennent le plus de contaminants.** Ces résultats pourront être confirmés avec les analyses physico-chimiques.

X. Etude des abattements en bactériologie

Au cours de l'année 2017, l'unité de recherche OPAALE a analysé les teneurs en *Escherichia coli* dans les eaux circulant en surface des ZRV du projet BIOTRYTIS. L'objectif était de comparer l'impact des différents types de ZRV sur l'abattement des concentrations en *E. coli* (en comparant également aux résultats des bassins étudiés à Marguerittes), et d'examiner le lien éventuel avec la saison.

X.1 **Rappel de la démarche**

X.1.1 Echantillonnage

Quatre campagnes d'échantillonnage ont été réalisées : une première sur 6 des 8 points E2, F2, P2, E1, FH1 et P1 (le 2 mars 2017), et trois sur les 8 points d'échantillonnage (le 12 avril, le 5 juillet et le 13 décembre 2017). Pour chaque campagne, 24 échantillons (trois réplicas par point de mesure) ont été collectés dans des flacons stériles de 1L, puis transportés en glacière et analysés dans les 24 heures. Les débits mesurés aux différents points ont été compris, entre 8 et 60 m³/j en entrée et entre 3 et 60 m³/j en sortie selon les campagnes, modifiant ainsi les temps de séjours hydrauliques qui varient entre 3 et 40 heures selon la ZRV et le débit. L'échantillonnage a été réalisé en présence d'un couvert végétal développé, sauf pour la campagne de décembre 2017 qui a eu lieu après le faucardage des roseaux. Les valeurs moyennes journalières de la température de l'air étaient comprises entre 6,6°C (décembre 2017) et 26°C (le 5 juillet 2017).

X.1.2 Méthodologie

Le dénombrement des *E. coli* a été réalisé de la manière suivante : selon la concentration en bactéries de l'échantillon, 1 mL, 10 mL ou 100 mL d'eau ont été filtrés sur une membrane d'ester de cellulose (0,45 µm). Les filtres ont ensuite été déposés sur le milieu sélectif Tryptone Bile X-Glucuronide (TBX) qui a été incubé 24 heures à 44°C ± 0,5°C. Les colonies typiques, glucuronidase positives apparaissent bleues et sont dénombrées. Les résultats sont exprimés en unité formant colonie (UFC)/ 100 mL.

X.2 **Résultats**

Les teneurs en *E. coli* des points de prélèvements et les abattements sont présentés sur les Figure 96 et Figure 97, ainsi que dans le Tableau 23.

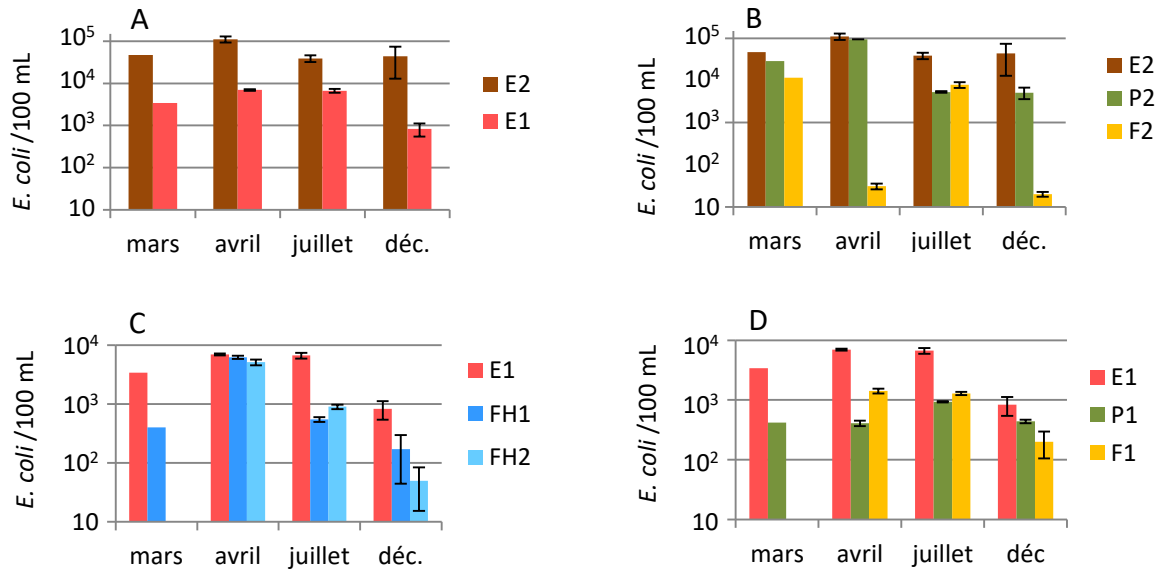


Figure 96 : Concentrations moyennes en *E. coli* entre l'eau d'entrée E2 et la sortie du FPR (= E1) (A), l'eau d'entrée E2 et les sorties de la prairie 2 et du fossé 2 (B), entre l'eau d'entrée E1 et sorties des ZRV-autres 1 et 2 (C), l'eau d'entrée E1 et les sorties de la prairie 1 et du fossé 1 (D). Les barres indiquent l'écart type des réplicats

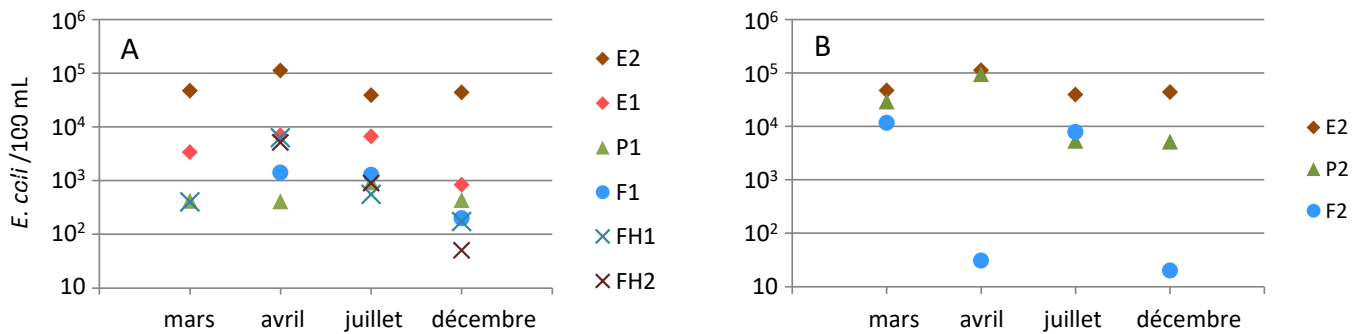


Figure 97 : Comparaison des concentrations moyennes en *E. coli* dans les eaux brutes E2 et E1 (A), et en sortie des différents ZRV P1, F1, FH1 et FH2 (A) et des ZRV P2 et F2 (B) pour les différentes campagnes

Tableau 23 : Abattements moyens des concentrations en E. coli (exprimés en Log₁₀) pour FPR vertical et pour les différentes ZRVs (données acquises en 2017)

Points comparés	Procédé	Abattement en Log ₁₀				Valeur moyenne	Ecart type
		mars	avril	juillet	décembre ^a		
E2/E1	FPRvertical	1,1	1,2	0,8	1,7	1,2	0,4
FH1/E1	Filtre horizontal argile/zéolite	0,9	0,05	1,1	0,7	0,7	0,5
FH2/E1	Filtre horizontal charbon	nd	0,1	0,9	1,2	0,7	0,6
P1/E1	Prairie 1	0,9	1,2	0,9	0,3	0,8	0,4
F1/E1	Fossé 1	nd	0,7	0,7	0,6	0,7	0,05
P2/E2	Prairie 2	0,2	0,1	0,9	0,9	0,5	0,4
F2/E2	Fossé 2	0,6	3,6 ^b	0,7	3,3 ^b	2,0	1,6

a Prélèvements réalisés après la coupe des roseaux

b Prélèvements réalisés dans des conditions non stabilisées d'écoulement

A l'exception du fossé F2, pour lequel des abattements en E. coli jusqu'à 3 Log₁₀ ont été observés au cours des campagnes des mois d'avril et de décembre 2017 dans des conditions non-stabilisées d'écoulement (avec et sans faucadage), nous avons mesuré des abattements en E. coli compris entre 0,05 et 1,7 Log₁₀. Les fortes valeurs d'abattement du fossé F2 peuvent s'expliquer par des problèmes d'écoulement observés lors des deux campagnes de prélèvements, conduisant à une mauvaise représentativité des échantillons.

Les données obtenues au cours des 4 campagnes de prélèvements montrent que les abattements sont indépendants du type de ZRV (prairies, fossés, autres type filtres horizontaux), de la nature de l'effluent (plus ou moins concentré), de la température (celle-ci variant de 6 à 26°C), du débit et de la présence ou non de roseaux, ceux-ci ayant été faucardés en décembre avant la dernière campagne de prélèvement. La disparition de E. coli est associée à l'action simultanée de plusieurs facteurs tels le temps de séjour hydraulique, le débit, la présence éventuelle d'infiltrations, la température de l'eau, l'ensoleillement (après la coupe des végétaux). Il est donc difficile d'estimer la part de ces facteurs dans les abattements observés.

Les abattements compris entre 0,5 et 1,2 Log₁₀ sont relativement importants compte tenu du faible temps de séjour (< 40 heures) et du faible impact des UV dû à la présence du couvert végétal. Il convient de noter que **sur la ZRV bassin de Marguerittes (alimentée par un effluent de sortie de boues activées), il a été observé une diminution progressive des concentrations en E. coli, celle-ci variant entre 0 et 2,6 Log₁₀ selon les zones de la ZRV pour des temps de séjour atteignant 3 à 4 jours.** A Marguerittes, la réduction des teneurs en E. coli lors du passage en zones

avec végétaux du site était comprise entre 0,6 et 0,9 Log10, ce qui correspond aux valeurs retrouvées sur les ZRV fossé, prairie et autres de Biotrytis.

XI. Conclusions

Le site expérimental du projet BIOTRYTIS comprenant 6 pilotes de ZRV (2 Prairies et 2 Fossés alimentés par une eau nitrifiée et une eau non-nitrifiée ; 2 types « Autres » alimentés par une eau nitrifiée) a été étudié finement pendant 27 mois, entre fin septembre 2015 et jusqu'à la fin 2017, en vue de déterminer l'efficacité des différents types de ZRV et l'influence du type d'eau appliquée. Ce site a fait l'objet d'expérimentations régulières pour caractériser les débits et écoulements dans le sol, le devenir des polluants (paramètres majeurs, micropolluants, bactériologie) dans l'eau de surface et du sol, avec des prélèvements d'eau et de solides (dépôt, sols, végétaux), et ainsi aboutir aux performances d'élimination des compartiments eau, sol et plantes.

Les temps de séjour hydraulique inférieurs à 24 heures appliqués aux ZRV « fossés » et « prairies » se sont traduits par de très faibles évolutions des concentrations dans l'eau de surface pour la plupart des paramètres physicochimiques, micropolluants et E. coli inclus, compte-tenu que l'épuration des polluants biotransformables a été réalisée par le traitement amont en station d'épuration (carbone+azote). Pour quelques paramètres (MES, N-NO₂⁻, hormones notamment), la diminution de concentrations semble être un peu plus marquée pour les ZRV alimentées par une eau non-nitrifiée, tout en étant de moindre qualité que l'eau sortant de l'étage de nitrification, ceci en raison du seul traitement du carbone à l'amont de la ZRV. La protection du milieu récepteur a été assurée par les ZRV contre les arrivées de boues accidentelles provenant de la station d'épuration.

Les analyses de solides ont montré la faible contribution des végétaux aux flux total retenu. Elles ont confirmé que du point de vue de l'efficacité globale des ZRV, le technosol jouait un rôle majeur notamment par la quantité d'eau qu'il était capable d'infiltrer. L'infiltration dans le technosol a été très faible dans les fossés, et plus élevée dans les prairies, ceci en raison de l'hétérogénéité du remblai. Après trois ans de fonctionnement sur le fossé 1, la capacité d'infiltration semble peu affectée, et s'explique par un développement racinaire en profondeur. Le technosol à proximité de la station d'épuration de Bègles a retenu les orthophosphates et plusieurs micropolluants organiques, certainement par sorption en raison de la nature argileuse connue pour sa capacité à adsorber les polluants. Sa contamination initiale en certains métaux a entraîné des relargages dans l'eau de surface et dans l'eau du sol (notamment en cadmium). Lorsque les sites d'adsorption sont saturés, l'infiltration peut amener à termes à relarguer des polluants vers l'eau du sol et l'eau de surface (Pour déterminer la durée, cette question aurait nécessité une étude de plus longue durée). Toutefois, un suivi régulier de la composition de l'eau du sol est un élément important pour vérifier le bon fonctionnement d'une ZRV avec infiltration.

Enfin, l'étude sur les ZRV « autres » (matériaux adsorbants rapportés et étanchement du fond) a confirmé les bonnes performances du charbon actif en grain pour une large majorité de micropolluants, et dans une moindre mesure pour la zéolite et l'argile expansée.

XII. Références

AFNOR (2005). NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau — Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : Dosage de 62 éléments. 36 p.

AFNOR (2002). NF EN ISO 15587-1 : Qualité de l'eau – Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau – Partie 1 : Digestion à l'eau régale. 30 p.

AFNOR caractérisation méthode et AFNOR incertitudes : NF T 90-210 (AFNOR, 2009) XP T 90-220 (AFNOR, 2003)

Choubert J.M., Crétollier C., Grégoire J.C., Papias S., Bourgeois V., Forquet N., Clément R., Budzinski H., Le Ménach K., Augagneur S., Bessoule J.-J., Le Guédart, Masson M., Dherret L., M., Ahyerre M., Boutin C., Coquery M., Bouyer M. (2016). Rapport d'avancement 2015 du Projet BIOTRYTIS en vue du prochain rapport : « 1ere synthèse de 6 ZRVs de taille semi- industrielle en démarrage : hydrodynamique, paramètres majeurs, micropolluants, indicateurs lipidiques ». Irstea-Onema, 39 p.

Choubert J.M., Crétollier C., Tahar A., Budzinski H., Le Menach K., Esperanza M., Noyon N., Miège C., Dherret L., Coquery M. (2014). Réduction des micropolluants par des traitements complémentaires : fossé construit sur sol imperméable, filtres garnis de matériaux adsorbants (ARMISTIQ – action B). Irstea-Onema, 64 p.

Eymery F., Choubert J.M., Lepot B., Gasperi, J. Lachenal J., Coquery M. (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. 85 p.

Falcone D.L., Ogas J.P., Somerville C.R. (2004). Regulation of membrane fatty acid composition by temperature in mutants of Arabidopsis with alterations in membrane lipid composition. BMC Plant Biology, 4(17), 1-45.

Fan Z., Wu S., Chang H., Hu J. (2011). Behaviors of glucocorticoids, androgens and progestagens in a municipal sewage treatment plant: comparison to estrogens. Environmental Science and Technology, 45, 2725-2733.

Günther T., Rücker C., Spitzer K. Three-dimensional modelling and inversion of dc resistivity data incorporating topography - II. Inversion (2006) *Geophysical Journal International*, 166 (2), pp. 506-517.

Le Guédard M., Bessoule J.J. (2018). Projet BIOTRYTIS livrable n°4 du LEB : Sensibilité des végétaux dans les ZRV-bassin, -fossé, -autres du projet BIOTRYTIS soumises à diverses charges polluantes résiduelles : Bilan des analyses ex situ de la composition en acides gras des laitues ayant poussé en conditions contrôlées sur des sols/matériaux prélevés ; Bilan d'analyses in situ de la composition en acides gras de feuilles de roseaux prélevés sur site ». 59 p.

Le Guédard M., Bessoule J.J. (2017). Programme BIOTRYTIS livrable LEB n°3. Rapport d'analyses ex situ de la composition en acides gras des laitues ayant poussé en conditions contrôlées sur les 16 sols prélevés dans les ZRV bassin, fossé, autres. Rapport d'analyses in situ de la composition en acides gras de feuilles d'individus prélevés sur les ZRV bassin, fossé, autres. 30 p.

Le Guédard M., Bessoule J.J. (2016). Programme BIOTRYTIS livrable LEB n°2. Rapport d'analyses ex situ de la composition en acides gras des laitues ayant poussé en conditions contrôlées sur les 16 sols prélevés dans les ZRV prairie, fossé, autres. Rapport d'analyses in situ de la composition en acides gras de feuilles d'individus prélevés sur les ZRV prairie, fossé, autres. 20 p.

Le Guédard M., Bessoule J.J. (2014). Programme BIOTRYTIS livrable LEB n°1. Rapport d'analyses ex situ de la composition en acides gras des laitues ayant poussé en conditions contrôlées sur les 16 sols prélevés à t=0. 9 p.

Liu S.S., Ying G.G., Liu S., Lai H.J., Chen Z.F., Pan C.G., Zhao J.L., Chen J. (2014). Analysis of 21 progestagens in various matrices in ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) with diverse sample pretreatment. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 406, 7299-7311.

Moreau M. (2015). Optimisation de la tomographie de résistivité électrique en forage pour l'étude du colmatage du sol en zone de rejet végétalisée. Polytech Paris-UPMC, Université Pierre et Marie Curie, Spécialité Sciences de la Terre, 560 p.

Petitjean A., Bouyer M., Forquet N., Crétollier C., Bourgeois VII., Clément R., Grégoire J.C., Ahyerre M., Coquery M., Boutin C., Choubert J.M. (2015). Projet BIOTRYTIS : Description du site expérimental, des équipements et de la métrologie. Irstea-Onema, 87 p.

Vulliet E., Wiest L., Baudot R., Grenier-Loustalot M.F. (2008). Multi-residue analysis of steroids at sub-ng/L level in surface and ground-waters using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1210, 84-91.

XIII. Liste des figures

FIGURE 1 : VUE D'ENSEMBLE DU SITE EXPERIMENTAL DU PROJET BIOTRYTIS A BEGLES (33)	8
FIGURE 2 : SCHEMA DE PRINCIPE DU SITE EXPERIMENTAL DU PROJET BIOTRYTIS A BEGLES (33)	9
FIGURE 3 : VUES DES 6 PILOTES ZRV ET POSITION DES POINTS DE PRELEVEMENT, EN SURFACE (EN BLEU) ET DANS LE SOL (EN ROUGE, CONNEXION AUX BOUGIES POREUSES).....	11
FIGURE 4 : EXEMPLES DE GRAPHIQUES FOURNIS PAR LA PLATEFORME POUR LE FOSSE 2 SUR LA PERIODE COMPRISE ENTRE LE 16 ET LE 22 NOVEMBRE 2015 (SEMAINE 47). (A) VOLUME JOURNALIER ENTREE/SORTIE ; (B) FLUX EN MATIERES EN SUSPENSION ENTREE/SORTIE ; (C) PLUVIOMETRIE ET TEMPERATURE ; (D) FLUX EN AZOTE (NNH ₄ +NNO ₃) ENTREE/SORTIE	15
FIGURE 5 : EXEMPLES DE CHRONIQUES TEMPORELLES SUR LA PERIODE DE FIN AOUT 2017 POUR LES VOLUMES JOURNALIERS MESURES EN ENTREE ET EN SORTIE DE LA PRAIRIE 2	16
FIGURE 6 : RESULTATS ET LIEUX DE MESURES DE PERMEABILITE HYDRAULIQUE A SATURATION (POINTS 1 A 10), ET CARTES DES MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE ELECTROMAGNETIQUE.	22
FIGURE 7 : A GAUCHE RESULTATS DES 3 ESSAIS D'INFILTRATION SUR LE FOSSE 1, A DROITE PHOTO ILLUSTRANT LA MISE EN ŒUVRE DU SYSTEME DE MESURE DE L'INFILTRATION.....	23
FIGURE 8 : RESULTATS DU SUIVI DE TOMOGRAPHIE DE RESISTIVITE ELECTRIQUE APRES 10 H D'INFILTRATION ET POUR DIFFERENTES DUREES APRES LA MISE EN SERVICE DU SITE EXPERIMENTAL.	24
FIGURE 9 : EVOLUTION DE LA FORME DES INFILTRATIONS DANS F1 ET F2 (A GAUCHE), PHOTOS DU TECHNOSOL EN FOSSES PEDOLOGIQUES PRISES EN OCTOBRE 2018 (A DROITE)	25
FIGURE 10 : CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA SOLUTION DU SOL ET TENEUR EN EAU LE LONG DES 4 PILOTES DE ZRV	28
FIGURE 11 : PHOTOGRAPHIES ILLUSTRANT L'ECHANTILLONNAGE D'EAU. POMPE PERISTALTIQUE ET BONBONNE EN VERRE POUR LES EAUX DE SURFACE (A) ; POMPAGE PAR BOUGIES POREUSES SOUS DEPRESSION ET FLACONS EN VERRE POUR LES EAUX DE SOL (B)	37
FIGURE 12 : PHOTOGRAPHIES ILLUSTRANT LE CONDITIONNEMENT (REMPLISSAGE DES FLACONS DESTINES AUX LABORATOIRES). HOMOGENEISATION MANUELLE DES ECHANTILLONS SAUF LES ENTREES (A) ; HOMOGENEISATION MECANIQUE DES ENTREES DE ZRV E1 ET E2 (B) ; VUE D'ENSEMBLE DES FLACONS REMPLIS (C)	37
FIGURE 13 : COMPOSITION EN AZOTE, PHOSPHORE ET CARBONE DANS LES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE DE ZRV LORS DES CAMPAGNES C1 ET C2 (E1 EAU NITRIFIEE ET E2 EAU NON-NITRIFIEE)	43
FIGURE 14 : COMPOSITION EN AZOTE, PHOSPHORE ET CARBONE DANS LES ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE EN ENTREE (E1) ET SORTIE DE PRAIRIE 1 (P1S) ET FOSSE 1 (F1S) LORS DES CAMPAGNES C2, C3 ET C4 (P1 ET F1).....	45
FIGURE 15 : COMPOSITION EN AZOTE ET PHOSPHORE DES ECHANTILLONS EN ENTREE DE ZRV (E1) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 1 (P11, P12, P13) ET DU FOSSE 1 (F11, F12, F13) LORS DES CAMPAGNES C2, C3 ET C4.....	47
FIGURE 16 : COMPOSITION EN AZOTE, PHOSPHORE ET CARBONE DANS LES ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE EN ENTREE (E2) ET SORTIE DES PRAIRIE 2 (P2S) ET FOSSE 2 (F2S) LORS DES CAMPAGNES C2, C3 ET C4.....	49
FIGURE 17 : COMPOSITION EN AZOTE ET PHOSPHORE DES ECHANTILLONS EN ENTREE DE ZRV (E2) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 2 (P21, P22, P23) ET DU FOSSE 2 (F21, F22, F23) LORS DES CAMPAGNES C2, C3 ET C4 (P2 ET F2)	51
FIGURE 18 : COMPOSITION EN AZOTE, PHOSPHORE ET CARBONE DANS LES ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE EN ENTREE (E1), AU POINT INTERMEDIAIRE (FH1i) ET EN SORTIE DES ZRV AUTRE 1 (FH1S) ET 2 (FH2S) LORS DES CAMPAGNES C2, C3 ET C4 (AUTRE 1 ET 2)	54
FIGURE 19 : FREQUENCE DE QUANTIFICATION DES METAUX DANS LA PHASE DISSOUTE EN ENTREE E1 (EAU NITRIFIEE) ET E2 (EAU NON NITRIFIEE) DE ZRV	62
FIGURE 20 : POURCENTAGE DE FRACTION DISSOUTE (MOYENNE ± ECART TYPE) EN ENTREE ZRV E1 ET E2 POUR 15 METAUX QUANTIFIES DANS LA PHASE DISSOUTE ET DANS LA PHASE PARTICULAIRE. (AXE DES ABCISSES : CLASSEMENT PAR POURCENTAGE DE FRACTION DISSOUTE POUR E1 CROISSANT)	63

FIGURE 21 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) EN ENTREES E1 ET E2 DE ZRV POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	64
FIGURE 22 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE DE ZRV (E1) ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 1 (P1S) ET FOSSE 1 (F1S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	67
FIGURE 23 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NON-NITRIFIÉE (E2), DE SORTIE DE ZRV PRAIRIE 2 (P2S) ET FOSSE F2 (F2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (MOYENNE \pm ECART MOYEN).....	69
FIGURE 24 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE DE ZRV (E1), DE SORTIE DE FILTRE HORIZONTAL AVEC MATERIAUX ADSORBANTS AUTRE 1 (FH1I ET FH1S) ET DE FILTRE HORIZONTAL 2 AUTRE 2 (FH2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (MOYENNE \pm ECART MOYEN).....	71
FIGURE 25 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE (E1) (MOYENNE \pm ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 1 (P11, P12 ET P13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE	73
FIGURE 26 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE (E1) (MOYENNE \pm ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 1 (F11, F12 ET F13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.	74
FIGURE 27 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) EN ENTRÉE NON-NITRIFIÉE (E2) (MOYENNE \pm ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 2 (P21, P22 ET P23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	76
FIGURE 28 : CONCENTRATION MOYENNE EN METAUX DISSOUS ($\mu\text{g/L}$) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NON-NITRIFIÉE (E2) (MOYENNE \pm ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 2 (F21, F22 ET F23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE	77
FIGURE 29 : CONCENTRATIONS DE NEUF HORMONES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU PRÉLEVÉS AUX ENTREES 1 (E1) ET 2 (E2) POUR LES 4 CAMPAGNES C1 A C4	78
FIGURE 30 : POURCENTAGE DE FRACTION DISSOUE (MOYENNE \pm ECART TYPE) EN ENTRÉE ZRV E1 ET E2 POUR LES HORMONES QUANTIFIÉES DANS LA PHASE DISSOUE ET DANS LA PHASE PARTICULAIRE	80
FIGURE 31 : CONCENTRATIONS EN NG/L DE NEUF HORMONES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU PRÉLEVÉS A LA SORTIE DES ZRV PRAIRIE ET FOSSE DE LA FILE EAU NITRIFIÉE POUR LES 4 CAMPAGNES C1 A C4	81
FIGURE 32 : CONCENTRATIONS EN NG/L DE NEUF HORMONES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU PRÉLEVÉS A LA SORTIE DES ZRV PRAIRIE ET FOSSE DE LA FILE EAU NON NITRIFIÉE POUR LES 4 CAMPAGNES C1 A C4	82
FIGURE 33 : CONCENTRATIONS EN NG/L DE NEUF HORMONES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU PRÉLEVÉS A LA SORTIE DES ZRV FILTRES HORIZONTAUX DE LA FILE EAU NITRIFIÉE POUR LES 4 CAMPAGNES C1 A C4.....	83
FIGURE 34 : CONCENTRATIONS EN NG/L DE NEUF HORMONES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU DU SOL DE LA FILE EAU NITRIFIÉE POUR LES 4 CAMPAGNES C1 A C4	84
FIGURE 35 : CONCENTRATIONS EN NG/L DE NEUF HORMONES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU DU SOL DE LA FILE EAU NON NITRIFIÉE POUR LES 4 CAMPAGNES C1 A C4.....	85
FIGURE 36 : FREQUENCE DE QUANTIFICATION DES AKP DANS LA PHASE DISSOUE EN ENTRÉE E1 (EAU NITRIFIÉE) ET E2 (EAU NON NITRIFIÉE) DE ZRV	86
FIGURE 37 : POURCENTAGE DE FRACTION DISSOUE (MOYENNE \pm ECART TYPE) EN ENTRÉE ZRV E1 ET E2 POUR LES 6 AKP QUANTIFIÉES DANS LA PHASE DISSOUE ET DANS LA PHASE PARTICULAIRE.....	87
FIGURE 38 : CONCENTRATION MOYENNE EN ALKYLPHENOLS EN PHASE DISSOUE (NG/L) EN ENTREES E1 ET E2 DE ZRV POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2)	88
FIGURE 39 : CONCENTRATION MOYENNE EN ALKYLPHENOLS DANS LA PHASE DISSOUE (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE DE ZRV (E1), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 1 (P1S) ET FOSSE 1 (F1S) POUR LES 4 CAMPAGNES	

D'ÉCHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	89
FIGURE 40 : CONCENTRATION MOYENNE EN ALKYLPHENOLS DANS LA PHASE DISSOUE (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE DE ZRV NON-NITRIFIÉE (E2), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 2 (P2S) ET FOSSE F2 (F2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	90
FIGURE 41 : CONCENTRATION MOYENNE EN ALKYLPHENOLS DANS LA PHASE DISSOUE (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE DE ZRV NITRIFIÉE (E1), AU POINT INTERMÉDIAIRE (FH1i) ET EN SORTIE (FH1S) DU FILTRE HORIZONTAL 1 ET EN SORTIE DU FILTRE HORIZONTAL 2 (FH2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	91
FIGURE 42 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE E1 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 1 (P11, P12 ET P13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	94
FIGURE 43 : CONCENTRATION MOYENNE EN ALKYLPHENOLS DANS LA PHASE DISSOUE (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE E1 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 1 (F11, F12 ET F13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE	94
FIGURE 44 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LA PHASE DISSOUE (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NON-NITRIFIÉE E2 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 2 (P21, P22 ET P23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	95
FIGURE 45 : CONCENTRATION MOYENNE EN ALKYLPHENOLS DANS LA PHASE DISSOUE (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NON-NITRIFIÉE E2 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 2 (F21, F22 ET F23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	95
FIGURE 46 : FRÉQUENCE DE QUANTIFICATION DES PESTICIDES DANS LA PHASE DISSOUE EN ENTRÉE E1 (EAU NITRIFIÉE) ET E2 (EAU NON NITRIFIÉE) DE ZRV	98
FIGURE 47 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES EN PHASE DISSOUE (NG/L) EN ENTRÉES E1 ET E2 DE ZRV POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2)	99
FIGURE 48 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE DE ZRV (E1), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 1 (P1S) ET FOSSE 1 (F1S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	102
FIGURE 49 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE DE ZRV NON-NITRIFIÉE (E2), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 2 (P2S) ET FOSSE F2 (F2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	103
FIGURE 50 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE DE ZRV NITRIFIÉE (E1), AU POINT INTERMÉDIAIRE (FH1i) ET EN SORTIE (FH1S) DU FILTRE HORIZONTAL 1 ET EN SORTIE DU FILTRE HORIZONTAL 2 (FH2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	104
FIGURE 51 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE E1 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 1 (P11, P12 ET P13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	106
FIGURE 52 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE E1 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 1 (F11, F12 ET F13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE	106

FIGURE 53 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NON-NITRIFIEE E2 (MOYENNE ± ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 2 (P21, P22 ET P23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE.....	107
FIGURE 54 : CONCENTRATION MOYENNE EN PESTICIDES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NON-NITRIFIEE E2 (MOYENNE ± ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 2 (F21, F22 ET F23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE.....	107
FIGURE 55 : FREQUENCE DE QUANTIFICATION (FQ) DES PHARMACEUTIQUES DANS LA PHASE DISSOUTE EN ENTREE E1 (EAU NITRIFIEE) ET E2 (EAU NON NITRIFIEE) DE ZRV POUR LES CAMPAGNES C1 A C4	109
FIGURE 56 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES EN PHASE DISSOUTE (NG/L) EN ENTREES E1 ET E2 DE ZRV POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHEES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ECART MOYEN CALCULE ENTRE J1 ET J2)	112
FIGURE 57 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NITRIFIEE DE ZRV (E1), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 1 (P1S) ET FOSSE 1 (F1S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHEES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ECART MOYEN CALCULE ENTRE J1 ET J2).....	116
FIGURE 58 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE DE ZRV NON-NITRIFIEE (E2), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 2 (P2S) ET FOSSE 2 (F2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHEES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ECART MOYEN CALCULE ENTRE J1 ET J2)	118
FIGURE 59 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE DE ZRV NITRIFIEE (E1), AU POINT INTERMEDIAIRE (FH1i) ET EN SORTIE (FH1S) DU FILTRE HORIZONTAL 1 ET EN SORTIE DU FILTRE HORIZONTAL 2 (FH2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHEES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ECART MOYEN CALCULE ENTRE J1 ET J2)	120
FIGURE 60 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NITRIFIEE E1 (MOYENNE ± ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 1 (P11, P12 ET P13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE.....	122
FIGURE 61 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NITRIFIEE E1 (MOYENNE ± ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 1 (F11, F12 ET F13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE.....	123
FIGURE 62 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NON-NITRIFIEE E2 (MOYENNE ± ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 2 (P21, P22 ET P23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE	124
FIGURE 63 : CONCENTRATION MOYENNE EN PHARMACEUTIQUES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NON-NITRIFIEE E2 (MOYENNE ± ECART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 2 (F21, F22 ET F23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE	125
FIGURE 64 : FREQUENCE DE QUANTIFICATION DES PERFLUORES DANS LA PHASE DISSOUTE EN ENTREE E1 (EAU NITRIFIEE) ET E2 (EAU NON NITRIFIEE) DE ZRV	127
FIGURE 65 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES (PFA) EN PHASE DISSOUTE (NG/L) EN ENTREES E1 ET E2 DE ZRV POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHEES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ECART MOYEN CALCULE ENTRE J1 ET J2)	128
FIGURE 66 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE NITRIFIEE DE ZRV (E1), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 1 (P1S) ET FOSSE 1 (F1S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE. (LES BARRES D'ERREUR AFFICHEES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT A L'ECART MOYEN CALCULE ENTRE J1 ET J2).....	130
FIGURE 67 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ECHANTILLONS D'EAU D'ENTREE DE ZRV NON-NITRIFIEE (E2), ET D'EAU DE SORTIE DES ZRV PRAIRIE 2 (P2S) ET FOSSE 2 (F2S) POUR LES 4 CAMPAGNES	

D'ÉCHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT À L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	131
FIGURE 68 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE DE ZRV NITRIFIÉE (E1), AU POINT INTERMÉDIAIRE (FH1i) ET EN SORTIE (FH1S) DU FILTRE HORIZONTAL 1 ET EN SORTIE DU FILTRE HORIZONTAL 2 (FH2S) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE (LES BARRES D'ERREUR AFFICHÉES EN C1, C2 ET C3 CORRESPONDENT À L'ÉCART MOYEN CALCULÉ ENTRE J1 ET J2).....	132
FIGURE 69 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE E1 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 1 (P11, P12 ET P13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	134
FIGURE 70 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NITRIFIÉE E1 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 1 (F11, F12 ET F13) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	134
FIGURE 71 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NON-NITRIFIÉE E2 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DE LA PRAIRIE 2 (P21, P22 ET P23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	135
FIGURE 72 : CONCENTRATION MOYENNE EN PERFLUORES DANS LES PHASES DISSOUTES (NG/L) DES ÉCHANTILLONS D'EAU D'ENTRÉE NON-NITRIFIÉE E2 (MOYENNE ± ÉCART MOYEN) ET DANS LES EAUX DU SOL DU FOSSE 2 (F21, F22 ET F23) POUR LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	135
FIGURE 73 : NOMBRE DE RENDEMENTS D'ÉLIMINATION « EAU DE SURFACE » (NE PRENANT PAS EN COMPTE LE VOLUME INFILTRE) POUR CHACUNE DES 6 ZRV LORS DE CHACUNE DES CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	138
FIGURE 74 : NOMBRE DE RENDEMENTS D'ÉLIMINATION « EAU SURFACE + EAU SOL » (PRENANT EN COMPTE LE VOLUME INFILTRE) POUR CHACUNE DES 6 ZRV LORS DE CHACUNE DES CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE.....	139
FIGURE 75 : TAUX DE MV (À GAUCHE) ET CTP (À DROITE) EN %MS POUR F1, P1, F2 ET P2 AU COURS DES CAMPAGNES C2 (MAI 2016), C3 (MAI 2017) ET C4 (SEPTEMBRE 2017).....	147
FIGURE 76 : CONCENTRATIONS EN PT (À GAUCHE) EN GP/KG MS ET NT (À DROITE) EN %MS POUR F1, P1, F2 ET P2 AU COURS DES CAMPAGNES C2 (MAI 2016), C3 (MAI 2017) ET C4 (SEPTEMBRE 2017).....	147
FIGURE 77 : CONCENTRATION EN MÉTAUX DANS LES DÉPÔTS F2 ET P2 ET DANS LES SOLS DE F1, P1, F2 ET P2 LORS DE LA CAMPAGNE C4.....	149
FIGURE 78 : QUANTITÉ DE BIOMASSE SÈCHE (EN G/M ²) PAR PILOTE (D'APRÈS LES QUADRATS D'ENTRÉE ET DE SORTIE) ET PAR ORGANE (RACINES, TIGES, FEUILLES).....	153
FIGURE 79 : BILAN MATIÈRE SUR LE PHOSPHORE APRÈS UNE PÉRIODE DE FONCTIONNEMENT DE 27 MOIS (SEPT.-15 À SEPT.-17) DANS LES ZRV PRAIRIE P1 ET P2, ET CONTRIBUTION DES DIFFÉRENTS COMPARTIMENTS.....	157
FIGURE 80 : DEVENIR DE 16 MICROPOLLUANTS ORGANIQUES APPLIQUÉS ENTRE DIFFÉRENTS EXUTOIRES (FLUX D'EAUX ÉMIS PAR LA SORTIE DE SURFACE ET ENVOYÉ AU SOUS-SOL, MASSES MESURÉES DANS LES SOLIDES (DÉPÔTS, SOLS, VÉGÉTAUX), AUX COURS DE 27 MOIS DE FONCTIONNEMENT DES PILOTES DE ZRV.....	162
FIGURE 81 : PLAN D'ÉCHANTILLONNAGE DES SOLS (A) ET DES FEUILLES DE ROSEAUX (B) DANS LES ZRV.....	165
FIGURE 82 : PHOTOGRAPHIES ILLUSTRANT LES PRÉLEVEMENTS DE SOL ET DE PLANTES POUR ANALYSE. SOL : (A) PRÉLEVEMENT ET (B) HOMOGENÉISATION. FEUILLES DE ROSEAUX : (C) PRÉLEVEMENT ET (D) CONDITIONNEMENT.....	165
FIGURE 83 : INDICE OMEGA-3 MESURE SUR 6 ROSEAUX PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 EN 4 POINTS DE LA ZRV DE TYPE FOSSE SOIT (F1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; p=0,407 (NOVEMBRE 2015), p=0,057 (JUILLET 2016), p=0,220 (JUILLET 2017) ; n=6), SOIT (F2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; p=0,081 (NOVEMBRE 2015), p=0,011 (JUILLET 2016), p=0,697 (JUILLET 2017) ; n=6).....	167
FIGURE 84 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE ROSEAUX PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 SUR LES ZRV DE TYPE FOSSE, TOUS POINTS DE PRÉLEVEMENTS CONFONDUS, (F1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE	

PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ ET (F2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉ PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,617$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,110$ (JUILLET 2016), $p=0,095$ (JUILLET 2017) ; $n=24$)..... 168

FIGURE 85 : INDICE OMEGA-3 MESURE SUR 6 ROSEAUX PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 EN 4 POINTS DE LA ZRV DE TYPE PRAIRIE SOIT (P1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,797$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,429$ (JUILLET 2016), $p<0,0001$ (JUILLET 2017) ; $n=6$), SOIT (P2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,105$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,174$ (JUILLET 2016), $p=0,002$ (JUILLET 2017) ; $n=6$)..... 169

FIGURE 86 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE ROSEAUX PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 SUR LES ZRV DE TYPE PRAIRIES, TOUS POINTS DE PRÉLEVEMENTS CONFONDUS, (F1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ ET (F2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,002$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,963$ (JUILLET 2016), $p=0,003$ (JUILLET 2017) ; $n=32$)..... 169

FIGURE 87 : INDICE OMEGA-3 MESURE SUR 6 ROSEAUX PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 EN 4 POINTS DE LA ZRV ZEOLITE/ARGILE EXPANSEE (FH1) ET EN 3 POINTS DE LA ZRV CHARBON ACTIF (FH2) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; FH1 : $p=0,288$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,045$ (JUILLET 2016), $p=0,116$ (JUILLET 2017) ; FH2 : $p=0,751$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,296$ (JUILLET 2016), $p=0,005$ (JUILLET 2017) ; $n=6$)..... 171

FIGURE 88 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVÉES SUR LES SOLS PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 EN 4 POINTS DE LA ZRV DE TYPE FOSSE SOIT (P1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,039$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,0002$ (JUILLET 2016), $p=0,029$ (JUILLET 2017) ; $n=6$), SOIT (P2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,0005$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,0001$ (JUILLET 2016), $p=0,0002$ (JUILLET 2017) ; $n=6$)..... 172

FIGURE 89 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVÉES SUR LES SOLS PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015 (T1), EN JUILLET 2016 (T2) ET EN JUILLET 2017 (T3) SUR LES ZRV DE TYPE FOSSE, TOUT POINT DE PRÉLEVEMENTS CONFONDUS, (F1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ ET (F2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p<0,0001$; $n=36$) 173

FIGURE 90 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVÉES SUR LES SOLS PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 EN 4 POINTS DE LA ZRV DE TYPE PRAIRIE SOIT (P1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,002$ (NOVEMBRE 2015), $p<0,0001$ (JUILLET 2016), $p=0,03$ (JUILLET 2017) ; $n=9$), SOIT (P2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p=0,0001$ (NOVEMBRE 2015), $p=0,628$ (JUILLET 2016), $p=0,02$ (JUILLET 2017) ; $n=9$)..... 174

FIGURE 91 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVÉES SUR LES SOLS PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015 (T1), EN JUILLET 2016 (T2) ET EN JUILLET 2017 (T3) SUR LES ZRV DE TYPE PRAIRIE, TOUT POINT DE PRÉLEVEMENTS CONFONDUS, (P1 : BOXPLOTS VERT) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ ET (P2 : BOXPLOTS ROUGE) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT NON-NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p<0,0001$; $n=36$) 175

FIGURE 92 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVÉES SUR LES SOLS PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 EN 4 POINTS DE LA ZRV ZEOLITE/ARGILE EXPANSEE (FH1) ET EN 3 POINTS DE LA ZRV CHARBON ACTIF (FH2) ALIMENTÉE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIÉ (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p<0,0001$ (NOVEMBRE 2015), $p<0,0001$ (JUILLET 2016), $p<0,0001$ (JUILLET 2017) ; $n=9$)..... 176

FIGURE 93 : INDICE OMEGA-3 MESURE À PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVÉES SUR LES SOLS PRÉLEVÉS EN NOVEMBRE 2015 (T1), EN JUILLET 2016 (T2) ET EN JUILLET 2017 (T3) SUR LA ZRV DE TYPE AUTRE 1 (ZEOLITE ET ARGILE), TOUT POINT DE

PRELEVEMENTS CONFONDUS PAR MATERIAU (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p < 0,0001$; $n = 36$)	176
FIGURE 94 : INDICE OMEGA-3 MESURE A PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVEES SUR LES SOLS PRELEVES EN NOVEMBRE 2015, EN JUILLET 2016 ET EN JUILLET 2017 EN 4 POINTS DE LA ZRV ZEOLITE/ARGILE EXPANSEE (FH1) ET EN 3 POINTS DE LA ZRV CHARBON ACTIF (FH2) ALIMENTEE PAR UN EFFLUENT SECONDAIRE NITRIFIE (TEST KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p < 0,0001$ (NOVEMBRE 2015), $p = 0,280$ (JUILLET 2016), $p = 0,035$ (JUILLET 2017) ; $n = 9$)	177
FIGURE 95 : INDICE OMEGA-3 MESURE A PARTIR DE FEUILLES DE LAITUES CULTIVEES SUR LES SOLS PRELEVES EN NOVEMBRE 2015 (T1), EN JUILLET 2016 (T2) ET EN JUILLET 2017 (T3) SUR LA ZRV AUTRE 2 (CHARBON ACTIF), TOUT POINT DE PRELEVEMENTS CONFONDUS PAR MATERIAU (TEST DE KRUSKAL-WALLIS SUIVI D'UN TEST POSTHOC DE DUNN ; $p < 0,0001$; $n = 36$)	178
FIGURE 96 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN <i>E. COLI</i> ENTRE L'EAU D'ENTREE E2 ET LA SORTIE DU FPR (= E1) (A), L'EAU D'ENTREE E2 ET LES SORTIES DE LA PRAIRIE 2 ET DU FOSSE 2 (B), ENTRE L'EAU D'ENTREE E1 ET SORTIES DES ZRV-AUTRES 1 ET 2 (C), L'EAU D'ENTREE E1 ET LES SORTIES DE LA PRAIRIE 1 ET DU FOSSE 1 (D). LES BARRES INDIQUENT L'ECART TYPE DES REPLICATS	181
FIGURE 97 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MOYENNES EN <i>E. COLI</i> DANS LES EAUX BRUTES E2 ET E1 (A), ET EN SORTIE DES DIFFERENTES ZRV P1, F1, FH1 ET FH2 (A) ET DES ZRV P2 ET F2 (B) POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES	181
FIGURE 98 : PHOTOGRAPHIES ILLUSTRANT LE TEST D'ALTERATION DES ECHANTILLONS PAR LES BOUGIES POREUSES	204
FIGURE 99 : DONNEES ISSUES DES SONDAS NH4 EN E1 (EN BLEU) ET F1 (EN VERT) AVEC LES POINTS ANALYSES EN LABORATOIRE (CARRS NOIRS ET ROUGE)	222
FIGURE 100 : CONCENTRATIONS EN PARAMETRES MAJEURS DANS LES EAUX DE SURFACE DES PILOTES ZRV (31 CAMPAGNES D'ECHANTILLONS PONCTUELS ET 4 D'ECHANTILLONS MOYENS)	223
FIGURE 101 : CONCENTRATIONS EN PARAMETRES MAJEURS DANS LES EAUX DU SOL DE 4 DES PILOTES ZRV (12 CAMPAGNES D'ECHANTILLONS PONCTUELS ET 2 D'ECHANTILLONS MOYENS)	227
FIGURE 102 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE TRAÇAGE DE L'EAU DU SOL AU POINT P12	231
FIGURE 103 : BACHE D'ALIMENTATION DE LA FILE 1 AVEC LE TRACEUR AMINO G	231
FIGURE 104 : SIGNAL OBTENU LORS DU TRAÇAGE DE L'EAU DU SOL DE P1 (AU POINT P12)	232
FIGURE 105 : EAU DE SURFACE EN SORTIE DE P1 CONTENANT DU TRACEUR AMINO G	232

XIV. Liste des tableaux

TABLEAU 1 : PRESENTATION SYNTHETIQUE DES CAMPAGNES EXPERIMENTALES (ECHANTILLONNAGE, TRAÇAGE) REALISEES SUR LE SITE BIOTRYTIS	17
TABLEAU 2 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU FONCTIONNEMENT HYDRAULIQUE DES PILOTES.....	30
TABLEAU 3 : TEMPS DE SEJOUR HYDRAULIQUE HRT (H) DE L'ÉCOULEMENT DE SURFACE DE CHAQUE PILOTE (MEDIANE, MINIMUM ET MAXIMUM) SUR LES QUATRE PERIODES OCTOBRE-DECEMBRE 2015, AVRIL-JUIN 2016, AVRIL-JUIN 2017 ET SEPTEMBRE-NOVEMBRE 2017	32
TABLEAU 4 : VITESSES D'ÉCOULEMENT EN SURFACE (M/H) DE CHAQUE PILOTE (MEDIANE, MINIMUM ET MAXIMUM SUR LES QUATRE PERIODES OCTOBRE-DECEMBRE 2015, AVRIL-JUIN 2016, AVRIL-JUIN 2017 ET SEPTEMBRE-NOVEMBRE 2017	33
TABLEAU 5 : DEBIT INDUIT PAR DIFFERENTES PLUVIOMETRIES POUR CHAQUE TYPE DE PILOTE	34
TABLEAU 6 : NOMBRE DE JOURS D'ÉPISODES PLUVIEUX (TP) ET DE TEMPS SEC (TS), EVAPORATION ET EVAPOTRANSPIRATION, ET ESTIMATION DE L'INFILTRATION SUR CHAQUE PILOTE POUR QUATRE PERIODES OCTOBRE-DECEMBRE 2015, AVRIL-JUIN 2016, AVRIL-JUIN 2017 ET SEPTEMBRE-NOVEMBRE 2017	35
TABLEAU 7 : METHODES D'ANALYSES ET PERFORMANCES ANALYTIQUES (LQ) POUR LES PARAMETRES MAJEURS.....	39
TABLEAU 8 : COMPOSITION EN PARAMETRES MAJEURS LORS DES CAMPAGNES C1, C2, C3 ET C4 (ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE ET DU SOL DES 6 ZRV).....	40
TABLEAU 9 : CHARGES APPLIQUEES EN NH ₄ ET PO ₄ POUR LES PRAIRIES 1 ET 2, ET LES FOSSES 1 ET 2, EN SURFACE ET DANS LE SOL, LORS DES CAMPAGNES C1, C2, C3 ET C4	56
TABLEAU 10 : CHARGES APPLIQUEES EN NH ₄ ET PT POUR LES ZRV « AUTRES » 1 ET 2 (CAMPAGNES C1 ET C2)	57
TABLEAU 11 : METHODOLOGIES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES, ET LIMITES DE QUANTIFICATION, POUR L'ANALYSE DES MICROPOLLUANTS EN PHASE DISSOUE	60
TABLEAU 12 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN METAUX DISSOUS EN ENTREE ZRV E1 ET E2 ET VARIATIONS (DIFFERENCES RELATIVES RSD) ENTRE LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT. (JAUNE : DIFFERENCE RELATIVE RSD > 30 % ; CLASSEMENT PAR RSD CROISSANT).....	65
TABLEAU 13 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN ALKYLPHENOLS EN PHASE DISSOUE EN ENTREE ZRV E1 ET E2 ET VARIATIONS (DIFFERENCE RELATIVE RSD) ENTRE LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (JAUNE : DIFFERENCE RELATIVE RSD > 50 % ; CLASSEMENT PAR RSD CROISSANT)	89
TABLEAU 14 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN PESTICIDES EN PHASE DISSOUE EN ENTREE ZRV E1 ET E2 ET VARIATIONS (DIFFERENCE RELATIVE RSD) ENTRE LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (JAUNE : RSD > 50 % ; CLASSEMENT PAR RSD CROISSANT).....	100
TABLEAU 15 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN PHARMACEUTIQUES EN PHASE DISSOUE EN ENTREE ZRV E1 ET E2 ET VARIATIONS (RSD) ENTRE LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (JAUNE : RSD > 50 % ; CLASSEMENT PAR RSD CROISSANT)	113
TABLEAU 16 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN PERFLUORES EN PHASE DISSOUE EN ENTREE ZRV E1 ET E2 ET VARIATIONS (RSD) ENTRE LES 4 CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE. (JAUNE : RSD > 50 % ; CLASSEMENT PAR RSD CROISSANT).....	129
TABLEAU 17 : GAMMES DE RENDEMENTS D'ÉLIMINATION (%) D'UNE SÉLECTION DE MICROPOLLUANTS LORS DES CAMPAGNES C1 A C4 POUR LES 6 ZRV DU PROJET BIOTRYTIS	142
TABLEAU 18: HAUTEUR MOYENNE, VOLUME ET MASSES HUMIDE ET SECHE DES DEPOTS DE P2 AVEC COMPARAISON DES CAS 1 ET 2144	
TABLEAU 19: TAUX DE MV (EN % MS) POUR LES PILOTES F1, P1, F2 ET P2 PAR TRONÇON POUR LES CAMPAGNES C2 ET C3 AVEC L'ÉCART-TYPE (ET).....	146
TABLEAU 20 : MESURE DE LA BIOMASSE DE <i>PHRAGMITES AUSTRALIS</i> RECOLTEE EN SEPTEMBRE 2017 EN ENTREE ET SORTIE DES PILOTES F1, F2, P1 ET P2 : POIDS FRAIS, POIDS SEC ET RATIO PAR ORGANE DE LA PLANTE (FEUILLES, TIGES ET RACINES).....	152
TABLEAU 21 : ESTIMATION DES MASSES POUR LES PARAMETRES MAJEURS C, N ET P CONTENUES AU SEIN DE LA BIOMASSE VEGETALE DE <i>PHRAGMITES AUSTRALIS</i> EN SEPTEMBRE 2017 SUR LES PILOTES F1, F2, P1 ET P2	154
TABLEAU 22 : SYNTHÈSE DES COMPORTEMENTS OBSERVÉS DES METAUX SELON LES COMPARTIMENTS MIS EN JEU	159

TABLEAU 23 : ABATTEMENTS MOYENS DES CONCENTRATIONS EN E. COLI (EXPRIMES EN LOG10) POUR FPR VERTICAL ET POUR LES DIFFÉRENTES ZRVs (DONNÉES ACQUISES EN 2017)	182
TABLEAU 24 : CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT APPLIQUÉES AU PILOTE ZRV EN 2015.....	196
TABLEAU 25 : SYNTHÈSE SUR L'INFLUENCE DES BOUGIES POREUSES UTILISÉES POUR PRÉLEVER LES EAUX DE SOL.....	211
TABLEAU 26 : DATES ET TYPES DES PRÉLEVEMENTS PONCTUELS RÉALISÉS SUR LE SITE EXPÉRIMENTAL.....	219
TABLEAU 27 : ACTIONS MENÉES POUR LA MAINTENANCE DES SONDÉS DU SITE EXPÉRIMENTAL	220
TABLEAU 28 : DÉTAILS DE LA MAINTENANCE DU SUIVI EN CONTINU SELON LES 2 CAS DÉCRITS DANS LE TABLEAU 27	221

XV. Liste des annexes

ANNEXE 1. Calcul des conditions de fonctionnement des pilotes

ANNEXE 2. Méthodes d'analyses des micropolluants

ANNEXE 3. Vérification des bougies poreuses vis-à-vis des micropolluants

ANNEXE 4. Libellés des échantillons prélevés sur site en 2015, 2016 et 2017

ANNEXE 5. Maintenance des sondes du site expérimental

ANNEXE 6. Résultats des paramètres majeurs obtenus pour les échantillons ponctuels

ANNEXE 7. Masses de C, N, P, Na, K, Mg, Ca et métaux (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) dans les
Phragmites australis récoltés en entrée et sortie des fossés et prairies en septembre 2017

ANNEXE 8. Traçage dans l'eau du sol de P1 du 4 au 7 juin 2018

ANNEXE 1. Calcul des conditions de fonctionnement des pilotes

Cas 1 : semaine 47 (16-22 nov. 2015)	Prairie 1	Fossé 1	« autres » (FH_ZE+EC)	1 « autres » (FH_CAG)	2	Prairie 2	Fossé 2
	S_fprv	S_fprv	S_fprv	S_fprv		S_cdh	S_cdh
type influent (entrée)							
longueur (m)	15	81	12	12		15	81
largeur (m)	10	0,6	3	3		10	0,6
hauteur d'eau (m)	0,06	0,15	0,35	0,35		0,08	0,14
surface verticale mouillée (m ²)	0,60	0,09	0,53	0,53		0,77	0,08
surface horizontale mouillée incluant les pans (m ²)	150	64,8	36,0	36,0		150	64,8
volume d'eau stockée en surface (m ³)	9,0	7,3	6,3	6,3		11,5	6,9
Q_in (m ³ /j)	65,6	49,5	10,7	6,3		52,0	22,6
Q_eff (m ³ /j)	13,8	46,8	-	-		43,0	27,8
différence Q eff-in (m ³ /j)	51,8	2,8	-	-		9,1	-5,2
vit. sur section verticale (m/h)	4,6	22,9	0,85	0,50		2,8	11,1
vit. moy. d'infiltration (mm/h)	14,4	1,8	-	-		2,5	-3,3
HRT surface - mini (h)	3,3	3,5	14,2	23,8		5,3	7,3
HRT surface - maxi (h)	15,6	3,7	-	-		6,4	5,9

Cas 2 : avant découpe seuils (oct. 2015)	Prairie 1	Fossé 1	« autres » (FH_ZE+EC)	1 « autres » (FH_CAG)	2	Prairie 2	Fossé 2
	S_fprv	S_fprv	S_fprv	S_fprv		S_cdh	S_cdh
type influent (entrée)							
longueur (m)	15	81	12	12		15	81
largeur (m)	10	0,6	3	3		10	0,6
hauteur d'eau (m)	0,073	0,15	0,35	0,35		0,08	0,18
surface verticale mouillée (m ²)	0,73	0,09	0,53	0,53		0,77	0,11
surface horizontale mouillée incluant les pans (m ²)	150,0	64,8	36,0	36,0		150,0	64,8
volume d'eau stockée en surface (m ³)	11,0	7,3	6,3	6,3		11,5	8,9
Q_in (m ³ /j)	86,0	108,0	10,7	6,3		72,0	130,0
Q_eff (m ³ /j)	17,0	101,0	-	-		50,0	136,0
différence Q eff-in (m ³ /j)	69,0	7,0	-	-		22,0	-6,0
vit. sur section verticale (m/h)	4,9	50,0	0,85	0,50		3,9	49,2
vit. moy. d'infiltration (mm/h)	19,2	4,5	-	-		6,1	-3,9
HRT surface - mini (h)	3,1	1,6	14,2	23,8		3,8	1,6
HRT surface - maxi (h)	15,5	1,7	-	-		5,5	1,6

fprv : filtre planté à écoulement vertical (production d'eau nitrifiée, E1) ; cdh : clos-de-hilde (production E2)

ZE : zéolite ; EC : argile expansée ; CAG : charbon actif en grain

Inf : entrée ; Eff : sortie ; HRT : temps de séjour hydraulique moyen

Note 2 : Les surfaces horizontales mouillées des fossés ont été calculées en incluant 10 cm de pans.

Note 1 : Pour les ZRV « autres » 1 et 2, nous avons choisi une porosité moyenne de 0,5.

Pour la période 2015, les principales caractéristiques décrivant le fonctionnement des pilotes sont présentées dans le Tableau 24. Des compléments sont également proposés en Annexe 1.

Tableau 24 : Conditions de fonctionnement appliquées au pilote ZRV en 2015

	ZRV-FILE 1 Eau nitrifiée					ZRV-FILE 2 Eau non-nitrifiée			Site
	Prairie 1 (150 m ²)	Fossé 1 (80 m)	« autres » 1 ZE+EC (36 m ²)	« autres » 2 CAG (36 m ²)	Total 1	Prairie 2 (150 m ²)	Fossé 2 (80 m)	Total 2	Total 1+2
Octobre ^(a) 2015									
Hauteur d'eau (cm)	8±5	15±10	-5	-5	-	8±5	20±15	-	-
Débit entrée ZRV (m ³ /j)	86±11	108 ±6	11±2	8±2	193±60	72±15	130±9	184±62	~400
Débit sortie ZRV (m ³ /j)	17±2	101±7	nd	nd	123±40	50±12	136 ±10	168±55	~300
Nov. ^(b) / Déc. 2015									
Hauteur d'eau (cm)	6±1	15±10	-5	-5	-	8±2	15±5	-	-
Débit entrée ZRV (m ³ /j)	74 ±17	58 ±15	6 ±1	11 ±3	148±34	64 ±12	18±9	83±14	~230
Débit entrée ZRV (m ³ /j)	15 ±4	54 ±15	nd	nd	85±22	42 ±8	18 ±11	60±17	~140

(a) : Pas d'alimentation en eau du 22 au 29 octobre ; (b) Pas d'alimentation en eau du 7 au 9 novembre

ZE= zéolite ; EC : argile expansée ; CAG : charbon actif en grain

■ Les prairies

Les prairies ont fonctionné avec un niveau d'eau compris entre 5 et 10 cm sur la période. Les débits appliqués ont été fixés de façon à ce qu'il y ait toujours de l'eau en sortie. Ainsi, la prairie 1 reçoit environ 80 m³/j et la prairie 2 autour de 70 m³/j ; on récupère en sortie 15 à 20 m³/j pour la prairie 1, et 40 à 50 m³/j pour la prairie 2. Le temps de séjour hydraulique moyen en surface est compris entre 5h (P2) et 10h (P1). Ces pilotes n'étant pas étanchés dans le fond, le débit en sortie est rétabli avec un décalage de plusieurs heures après une longue période d'arrêt, ceci en raison du rechargement du sol en eau. En première approche, on estime l'infiltration des prairies à une quinzaine de mm/h pour P1 et à moins de 5 mm/h pour P2 (Cf. Annexe 1).

Notons qu'une diminution du débit d'alimentation de la prairie 2 survient parfois (3 buses en fonctionnement au lieu de 5). Le maintien du débit nécessite donc une manipulation de la vanne d'entrée (vidange des matières en suspension stockées dans la canalisation).

■ Les fossés

Les fossés ont fonctionné avec un niveau d'eau relativement élevé au cours du mois d'octobre, avec entre 5 et 25 cm pour le fossé 1 et entre 5 et 40 cm pour le fossé 2. Les hauteurs d'eau les plus élevées ont été mesurées entre le 1^{er} et le 2nd seuil de chaque fossé, alors que les tronçons amont et

aval ont fonctionné avec des hauteurs de 5 à 15 cm. Suite à la campagne de novembre, Irstea a découpé les seuils afin de baisser les niveaux d'eau dans chacun des 2nd tronçons. Les niveaux sont désormais compris entre 5 et 20 cm pour le fossé 1, et entre 10 et 20 cm pour le fossé 2. Concernant les débits journaliers : en octobre, le fossé 1 a reçu 100 m³/j et le fossé 2 autour de 130 m³/j ; en novembre et décembre, le fossé 1 a reçu environ 60 m³/j et le fossé 2 environ 20 m³/j. Pour les fossés, on récupère des volumes journaliers assez voisins (à l'incertitude près) de ceux qui sont appliqués, différents d'au plus 5 à 8 m³/j. L'infiltration est donc très faible au cours de ce dernier trimestre de l'année. Le temps de séjour hydraulique moyen en surface est estimé à 1h30 en octobre et début novembre ; il est de 4 à 5h en novembre et décembre 2015. Ces pilotes n'étant pas étanchés dans le fond, le débit en sortie est rétabli avec un décalage de quelques heures après une longue période d'arrêt. En première approche, on estime l'infiltration des fossés à moins de 5 mm/h pour F1 et F2 (Cf. Annexe 1).

Notons que l'alimentation du fossé 2 a chuté fin décembre. Le maintien du débit nécessite donc une manipulation de la vanne d'entrée (vidange des matières en suspension accumulées dans la canalisation).

- Les ZRV de type « autres » garnis de matériaux adsorbants

Les ZRV de type "autres" ont fonctionné avec un niveau d'eau réglé à -5 cm en dessous de la surface de matériaux. Les débits journaliers appliqués ont été compris entre 15 et 20 m³/j pour le filtre combinant zéolite et argile expansée, et 8 m³/j pour le filtre à charbon actif. Supposant une porosité de 50%, le temps de séjour hydraulique moyen en surface est compris entre 15 et 20h (Cf. Annexe 1).

Après une période d'arrêt, le débit en sortie est rétabli dans la journée car les pilotes sont étanchés dans le fond.

ANNEXE 2. Méthodes d'analyses des micropolluants

Cette Annexe détaille les principales étapes des protocoles analytiques mis en œuvre sur les échantillons du projet BIOTRYTIS.

Les métaux et hormones ont été analysés par le laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon-Villeurbanne, et les alkylphénols, les pesticides, les composés pharmaceutiques et les perfluorés ont été analysés par le laboratoire de Physico- et Toxicologie Chimie de l'environnement (LPTC) de l'université de Bordeaux.

- Analyse des métaux

Les échantillons destinés à l'analyse des **métaux** ont d'abord été filtrés (PVDF 0,45 µm), acidifiés avec de l'acide nitrique suprapur, puis stockés à 4°C dans les 24h suivant le prélèvement. Les métaux présents dans la phase dissoute ont été analysés directement par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) selon la norme NF EN ISO 17294-2 (AFNOR, 2005). Le contrôle qualité était assuré par l'analyse d'étalons de contrôle (préparés avec des solutions mères indépendantes) et de matériaux de référence certifiés (TM 27-3, eau du lac Ontario, et TMRAIN-04, eau de pluie acidifiée, National Water Research Institute, Environment Canada) ; de plus, Irstea participe régulièrement aux essais inter-laboratoires AGLAE pour la mesure des métaux dans les eaux résiduaires. Pour les métaux présents dans la phase particulaire, les filtres PVDF ont tout d'abord été minéralisés par digestion micro-ondes à l'eau régale selon la norme ISO 15587-1 (AFNOR, 2002) puis analysés par ICP-MS. Les limites de quantification de l'appareil ont été établies par analyse d'eau ultrapure dopée à la limite de quantification présumée comme préconisé dans la norme NF T 90-210 (AFNOR, 2009). Ces limites de quantification ont été vérifiées à chaque nouvelle analyse et ajustées le cas échéant. Les incertitudes de mesure ont été établies selon la norme XP T 90-220 (AFNOR, 2003) en analysant en conditions de répétabilité et de reproductibilité plusieurs échantillons issus de matrices différentes et notamment des échantillons de sortie de STEU.

- Analyse des hormones

Les échantillons destinés à l'analyse des hormones ont été filtrés (GF/F 0,7 µm) dans les 24h suivant le prélèvement, puis congelés à -18°C. Pour l'analyse des vingt **hormones (oestrogènes, androgènes, progestagènes et stilbènes)**, une étape de déconjugaison en pH acide (5,2 +/- 0,1) est appliquée (hydrolyse enzymatique) par ajout de 250 µL de l'enzyme beta glucuronidase (1/1000 du volume total), et application dans une étuve à 52 °C durant 15 heures. Après avoir été ramenés à température ambiante, les échantillons sont dopés avec dix-huit étalons internes. L'extraction se fait sur cartouches OASIS HLB© (500 mg, 6mL). Après conditionnement de la cartouche, percolation de l'échantillon, rinçage de la cartouche et séchage pendant 45 min sous flux d'azote, l'élution est réalisée avec 6 mL d'un mélange acétate d'éthyle/MeOH (75/25 v/v). Les extraits sont

évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 1 mL d'un mélange heptane/dichlorométhane (50/50 v/v) en vue de la purification. La purification se fait manuellement sur cartouche FLORISIL® (1g, 6 mL). Après conditionnement de la cartouche et chargement de l'échantillon, l'élution est réalisée avec 6 mL d'un mélange acétone/heptane (75/25 v/v). Les extraits sont évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 200 µL d'un mélange eau/acétonitrile (70/30 v/v) pour analyse. L'analyse des hormones se fait par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (UHPLC-MS/MS). La séparation par chromatographie liquide se fait en phase inverse en gradient d'élution sur colonne Waters © BEH C18 2,1 mm x 100 mm x 1,7 µm. Deux acquisitions sont réalisées, l'une en ESI (-) pour les œstrogènes et les stilbènes, et l'autre en ESI (+) pour les androgènes et les progestagènes. Afin de déterminer les concentrations dans chaque échantillon, deux gammes d'étalonnages sont préparées (une pour le mode négatif et une pour le mode positif). De plus, afin d'assurer un contrôle qualité, des solutions « CQ » sont préparées. Elles contiennent les mêmes hormones mais proviennent de fournisseurs différents.

- Analyse des composés pharmaceutiques

Les échantillons ont été congelés (-20°C) à réception, puis filtrés (GF/A 1,2µm et GF/F 0,7 µm pour E1 et E2 et GF/F 0,7 µm pour les autres points).

Extraction sur phase solide (SPE) avec des cartouches Oasis MCX® : Après acidification à pH 2 et ajout des étalons internes pour la quantification, les échantillons (100 mL) ont été percolés sur des cartouches Oasis MCX® (Waters, St Quentin en Yvelines, France) préalablement conditionnées avec 3 mL d'acétate d'éthyle acétate puis 3 mL d'eau Vittel® (France Boisson, Lormont, France) acidifiée à pH 2. Après séchage sous vide (1 heure), les cartouches ont été éluées avec 3 mL d'acétate d'éthyle, 3 mL d'un mélange Acétate d'éthyle/Acétone (50/50, v/v) et 3 mL d'une mélange méthanol/dichlorométhane (50/50 ; v/v) + 5% (vol.) NH₄OH (solution d'hydroxyde d'ammonium à 28-30%). Les extraits ont ensuite été reconcentrés à sec sous flux d'azote à 40°C et repris dans 300 µL d'acétonitrile. Ces extraits ont été conservés à -20°C jusqu'à injection sur une chaîne HPLC 1200 Agilent Technologies couplée à un spectromètre de masse à triple quadrupôle Agilent Technologies 6410 avec ionisation par électro-nébulisation. Les composés sont séparés sur une colonne de 5 cm en phase inverse greffée C18 (Agilent Zorbax® SB C18 ; 50 x 2,1 mm, diamètre des grains 1,8 µm), avec un gradient (17 min) de phase mobile composée d'eau ultrapure et d'acétonitrile acidifiés à 0,1 % d'acide formique pour le mode d'ionisation positif (ESI +) et avec un gradient (38 min) de phase mobile composée d'eau ultrapure et d'acétonitrile pour le mode d'ionisation négatif (ESI -).

Extraction sur phase solide (SPE) avec des cartouches Oasis HLB® : Avant l'extraction, les échantillons (100 mL) ont été stabilisés à pH 7 avec de l'acide nitrique ou de la soude, puis a été ajouté 4,16 mL de solution d'EDTA à 250 mM pour prévenir d'éventuelle adsorption de certains composés sur les parois en verre des contenants. Cet ajout engendre une diminution du pH des échantillons entre 4 et 5. Après cette première étape, les étalons internes ont été mis dans l'ensemble

des échantillons qui ont été percolés dans des cartouches Oasis HLB[®] préalablement conditionné avec 5 mL d'acétonitrile et 5 mL d'eau MilliQ à pH 7.

Après séchage sous vide (1 heure), les cartouches ont été éluées avec 5 mL d'un mélange ACN/eau MilliQ à pH 7 (60/40 ; v/v). Les extraits ont ensuite été reconcentrés à sec sous flux d'azote à 40°C et repris avec 300 µL d'acétonitrile. Ces extraits ont été conservés à -20°C jusqu'à injection sur une chaîne HPLC 1200 Agilent Technologies couplée à un spectromètre de masse à triple quadrupôle Agilent Technologies 6410 avec ionisation par électrobulbion. Les composés sont séparés sur une colonne de 10 cm en phase inverse greffée C18 (Agilent Zorbax[®] SB C18 ; 100 x 2,1 mm, diamètre des grains 1,8 µm), avec un gradient (50 min) de phase mobile composé d'eau ultrapure et d'acétonitrile acidifiés à 0,3 % d'acide formique, en mode d'ionisation positif (ESI +).

- Analyse des pesticides

Les échantillons ont été congelés (-20°C) à réception, puis filtrés (GF/A 1,2µm et GF/F 0,7 µm pour E1 et E2 et GF/F 0,7 µm pour les autres points).

Micro-extraction sur phase solide (SPME) : Après l'ajout des étalons internes, les échantillons (9 mL) ont été extraits pendant 30 minutes à 50°C avec une fibre en PDMS/DVB qui a ensuite été désorbée pendant 10 minutes à 250°C dans l'injecteur du GC. Les composés ont alors été analysés par un chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies 7890 couplé à un spectromètre de masse en tandem Agilent Technologies 7000 A. Les composés ont été séparés par une colonne capillaire HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm d'épaisseur de film, 5 % Phényl-Méthyl-Siloxane, Agilent Technologies) avec comme gaz vecteur l'hélium (de pureté 6.0) configuré en mode débit constant (1,3 mL.min⁻¹). Après séparation, les composés sont ionisés par impact électronique (70 eV) et détectés en mode MRM (gaz de collision : azote, pureté 6.0).

Stir-bar sorptive extraction (SBSE) : Après l'ajout d'un barreau magnétique, enrobé d'une fine couche de PDMS (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Germany), dans une bouteille contenant 100 mL de l'échantillon, l'extraction a été réalisée, pendant 16 heures, à température ambiante (20°C) à 800 rpm avec une table d'agitation à positions multiples. Après agitation, les barreaux ont été retirés, rincés à l'eau MQ, soigneusement séchés et placés dans des tubes en verre pour le passeur automatique. Les tubes ont ensuite été introduits dans l'unité de désorption thermique (TDU). Les composés adsorbés sur le barreau ont été désorbés à 280°C pendant 5 minutes et piégés dans le système d'injection contrôlé (CIS), maintenu à -40°C. Celui-ci remonte à la température de 280°C, ce qui permet l'injection dans le système. Les composés ont été analysés par un chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies 7890 couplé à un spectromètre de masse en tandem Agilent Technologies 7000 A. Les composés ont été séparés par une colonne capillaire HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm d'épaisseur de film, 5 % Phényl-Méthyl-Siloxane, Agilent Technologies) avec comme gaz vecteur l'hélium (de pureté 6.0) configuré en mode débit constant (1,3 mL.min⁻¹). Après

séparation, les composés sont ionisés par impact électronique (70 eV) et détectés en mode MRM (gaz de collision : azote, pureté 6.0).

Extraction sur phase solide (SPE) : Après acidification à pH 2 et ajout des étalons internes pour la quantification, les échantillons (100 mL) ont été percolés sur des cartouches Oasis HLB® (60 mg/3 mL, Waters, St Quentin en Yvelines, France) préalablement conditionnées avec 3 mL de méthanol puis 3 mL d'eau ultra-pure acidifiée à pH 2 afin d'éliminer d'éventuelles impuretés de la phase adsorbante et de préparer les sites d'adsorption. Après séchage sous vide (45 minutes), les cartouches ont été éluées avec 3 mL de méthanol. Les extraits ont ensuite été reconcentrés sous flux d'azote à 40°C jusqu'à 300 µL de méthanol. Ces extraits ont été conservés à -20°C jusqu'à injection sur un système HPLC Infinity 1290 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) couplé à un spectromètre de masse triple quadrupôle 6460 Agilent Technologies avec ionisation par électrobulbation. Les composés sont séparés par une colonne Kinetex (100 x 2.1 mm ; 1,7 µm, Phenomenex, Torrance CA, USA) en phase inverse greffée C18, avec un gradient (30 min) de phase mobile composée d'eau ultra-pure acidifiée avec 0,1 % d'acide acétique tamponnée avec de l'acétate d'ammonium (5 mM) et de méthanol, en mode d'ionisation positif (ESI +).

- Analyse des perfluorés

Les échantillons ont été congelés (-20°C) à réception, puis filtrés (GF/A 1,2µm et GF/F 0,7 µm pour E1 et E2 et GF/F 0,7 µm pour les autres points).

Après, l'ajout des étalons internes, les échantillons (125 mL) sont déposés sur des cartouches Strata X-AW (200 mg/6 mL, Phenomenex) préalablement rincées avec 8 mL d'un mélange méthanol/NH₄OH 0,2% dans l'eau (50/50 ; v/v) et conditionnées avec 5 mL d'eau EDS-Pack. Après rinçage avec 5 mL d'eau EDS-Pack et séchage sous vide (1 heure), les cartouches sont éluées avec 8mL d'un mélange méthanol/NH₄OH 0,2% dans l'eau (50/50 ; v/v). L'extrait est reconcentré sous flux d'azote jusqu'à 300µL et transféré dans un flacon d'injection en polypropylène (1 mL). Ces extraits ont été conservés à -20°C jusqu'à injection sur une chaîne HPLC 1200 Agilent Technologies couplée à un spectromètre de masse à triple quadrupôle Agilent Technologies 6410 avec ionisation par électrobulbation. Les composés sont séparés sur une colonne de 10 cm en phase inverse greffée C18 (Agilent Zorbax® SB C18 ; 100 x 2,1 mm, diamètre des grains 1,8 µm), avec un gradient (16,5 min) de phase mobile composée d'eau ultrapure avec 2mM d'acétate d'ammonium et d'un mélange d'acétonitrile/ eau ultra-pure (95/5 ; v,v) avec 2 mM d'acétate d'ammonium, en mode d'ionisation négatif (ESI -).

- Analyse des alkylphénols

Les échantillons ont été congelés (-20°C) à réception, puis filtrés (GF/A 1,2µm et GF/F 0,7 µm pour E1 et E2 et GF/F 0,7 µm pour les autres points). L'analyse des alkylphénols comprend une

extraction sur phase solide (SPE) ou une micro-extraction sur phase solide (SPME) selon les composés.

Extraction SPE : Pour la phase dissoute, après l'ajout des étalons internes, les échantillons filtrés (100 mL) ont été déposés sur des cartouches BondElut® C18 de (200 mg/3 mL, Varian, Courtaboeuf, France) préalablement activées et conditionnées avec 5 mL de méthanol et 5 mL d'eau Vittel à pH 2. Après rinçage avec 3 mL d'un mélange méthanol/eau Vittel à pH 2 (50/50 ; v/v), afin d'éliminer les impuretés piégées dans la phase des cartouches, et séchage sous vide (1 heure), les cartouches ont été éluées avec 5 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (50/50 ; v/v). Les extraits ont ensuite été reconcentrés sous flux d'azote à 40°C jusqu'à 100 µL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (80/20 ; v/v) pour l'étape de purification. Celle-ci se fait sur des cartouches SPE Bondelut® HF-PSA (500 mg/3 mL, Varian) qui ont été activées et conditionnées avec 5 mL de méthanol et 5 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (80/20 ; v/v). Les 100 µL d'extrait obtenus lors de l'étape de pré-concentration ont alors été déposés sur les cartouches qui ont ensuite été éluées avec 6 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (80/20 ; v/v) et 6 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane/acide trifluoroacétique (79/19/2 ; v/v/v). Les extraits ont ensuite été reconcentrés sous flux d'azote à 40°C jusqu'à 200 µL. Ces extraits ont été conservés à -20°C jusqu'à injection sur un UPLC Acquity (Ultra Performance Liquid Chromatography) connecté à un spectromètre de masse Quattro Premier XE triple quadrupôle de chez Waters avec ionisation par électro-nébulisation. Les composés sont séparés sur une colonne de 5 cm en phase inverse greffée C18 (Acquity UPLC BEH C18 ; 50 x 2,1 mm, diamètre des grains 1,7 µm), avec un gradient (3,8 min) de phase mobile composée d'eau ultrapure avec 2,5 mM d'acétate d'ammonium et de méthanol pour le mode d'ionisation positif (ESI +) et avec un gradient (3,8 min) de phase mobile composée d'eau ultrapure avec 0,5 mM d'acétate d'ammonium et d'acétonitrile pour le mode d'ionisation négatif (ESI -).

La phase particulaire des échantillons a d'abord été lyophilisée. Après lyophilisation, 0,1 g de particules de chaque échantillon a été extrait sous champ micro-ondes (Soxwave 100 apparatus, Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France) à pression atmosphérique dans 30 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (3/1 ; v/v) contenant les étalons internes. Chaque extrait a ensuite été filtré sur du coton de verre puis évaporé avec un reconcentrateur automatique (RapidVap, bioblock, Fontenay-sous-Bois, France). Les composés d'intérêt ont été repris dans 60 mL d'eau Vittel à pH2 afin de suivre les étapes de pré-concentration, de purification et d'injection de la phase dissoute.

Micro-extraction sur phase solide (SPME) : Après l'ajout des étalons internes, les échantillons (10 mL) ont été extraits pendant 80 minutes à 80°C avec une fibre en PDMS/DVB qui a ensuite été désorbée pendant 5 minutes à 270°C dans l'injecteur du GC. Les composés ont alors été analysés par un chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies 7890 couplé à un spectromètre de masse en tandem Agilent Technologies 7000 A. Les composés ont été séparés par une colonne capillaire HP 5 MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm d'épaisseur de film, 5 % Phényl-Méthyl-Siloxane, Agilent Technologies) avec comme gaz vecteur l'hélium (de pureté 6.0) configuré 202

en mode débit constant ($1,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Après séparation, les composés sont ionisés par impact électronique (70 eV) et détectés en mode MRM (gaz de collision : azote, pureté 6.0).

ANNEXE 3. Protocoles de vérification des bougies poreuses vis-à-vis des micropolluants

Les bougies poreuses sont des systèmes de prélèvement de l'eau contenue dans le sol, implantés sous chaque ZRV de type fossé et prairie. Elles sont composées de **carbure de silicium non-traité**. Une étude préliminaire menée en 2013 avait démontré la non-altération des paramètres majeurs par ces bougies. Du 9 au 11 décembre 2015 nous avons testé l'influence des bougies poreuses vis-à-vis des micropolluants. Nous avons souhaité connaître leur influence sur la composition de l'eau pompée, et quantifier l'altération éventuelle soit par adsorption soit par relargage.

■ Méthodologie

Une stratégie expérimentale en 3 étapes a été établie, associant :

- une première étape de nettoyage au détergent alcalin et à l'eau acidifiée puis un rinçage à l'eau d'Evian ;
- une seconde étape d'aspiration d'effluent traité (sortie de station) appliquée pendant environ 10 heures, pour permettre de mesurer l'adsorption éventuelle de micropolluants (Cf. Figure 98) ;
- une troisième étape d'aspiration d'eau d'Evian appliquée pendant environ 10 heures, pour permettre de mesurer le relargage éventuel.

Les échantillons collectés ont ensuite été envoyés aux laboratoires d'analyse.



Photographies Irstea

Figure 98 : Photographies illustrant le test d'altération des échantillons par les bougies poreuses

Les bougies utilisées pour les tests sont de même nature que celles employées sur le terrain, mais sont de plus petites taille : 7 cm de long et 1 cm de diamètre (contre 50 cm de long et 4 cm de diamètre pour celles implantées dans le sol des pilotes). Le protocole a été appliqué sur l'effluent de la Feyssine, prélevé à 3 instants différents (8, 9 et 10 décembre). Les libellés des échantillons sont présentés ci-dessous.

■ Libellés des échantillons prélevés pour le test des bougies poreuses

N° ECHANTILLON	LIBELLE ECHANTILLON	ACHEMINEMENT	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
BTT23	Effluent traité #1 avant BP 8-déc 09:36	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 9/12
BTT24	Effluent traité #1 après BP 8-déc 17 :00	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 9/12
BTT25	Evian avant BP	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 9/12
BTT26	Evian après BP	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 9/12
BTT27	Effluent traité #2 avant BP 9-déc 07:00	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 10/12
BTT28	Effluent traité #2 après BP 9-déc 22 :00	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 10/12
BTT29	Evian après BP	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 10/12
BTT30	Effluent traité #3 avant BP 10-déc 07:00	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 11/12
BTT31	Effluent traité #3 après BP 10-déc 22 :00	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 11/12
BTT32	Evian après BP	LAMA : agent EPOC : TNT	Irstea 11/12

■ Résultats

Lors du passage des eaux usées traitées ($COD = 9,4 \pm 0,5$ mg/L, $n = 3$), nous avons observé des modifications de COD comprises entre 1 et 8% après passage dans les bougies poreuses (ie : $COD = 9,1 \pm 0,5$ mg/L, $n = 3$). Avec l'eau d'Evian ($COD = 1$ mg/L), nous avons obtenu des valeurs en COD de $0,77 \pm 0,1$ mg/L ($n = 3$) après passage dans les bougies poreuses. Nous pouvons conclure que les processus d'adsorption et de relargage sont très faibles au sein de ce type de bougies poreuses pour le carbone.

Les résultats des micropolluants sont présentés dans le tableau ci-dessous.

■ Élément non affecté par le passage dans la bougie poreuse
■ Élément à surveiller
■ Élément non utilisable

Micropolluant	Evian	Effluent Feyssine	Eau sol BTT
Li			
B			
Al			
Ti			
V			
Cr			
Mn			
Fe			
Co			
Ni			
Cu			
Zn			
As			
Se			
Rb			
Sr			
Mo			
Ag			
Cd			
Sn			
Sb			
Ba			
Tl			
Pb			
U			

Micropolluant	Evian	Effluent Feyssine	Eau sol BTT
Alachlor			
Dichlorvos			
Metolachlore OXA			
Propiconazole			
Simazine			
1343 DCPMU			
acetochlor ESA			
atrazine			
atrazine 2 hydroxy			
azoxystrobine			
carbendazime			
Chlortoluron			
DEA			
DIA			
diflufenican			
dimetachlor			
diuron			
DMSA			
DMST			
flazasulfuron			
hexazinone			
hydroxy simazine			
imidacloprid			
isoproturon			

Linuron			
metolachlor			
metolachlor ESA			
Ométhoate			
Spiroxamine			
terbutryn			
terbutylazine			
terbutylazine desethyl			
Trifloxystrobine			
Acrinathrine			
Bifenthrine			
Chlorfenvinphos			
Chlorpyrifos-ethyl			
Cyfluthrine A à D			
Cypermethrine A à D			
Diazinon			
Difénoconazole A et B			
Endosulfan I et II			
Epoxiconazole			
Esfenfalerate + Fenvalerate			
Famoxadone			
Fenbuconazole			
Fluquinconazole			
Flutriafol			
Lambda Cyalothrine			
Permethrine A et B			
Taufluvalinate A et B			
Tebuconazole			
Tétraconazole			
Trifluraline			
Fipronil			
Fipronil désulfinyl			
Fipronil sulfide			
Fipronil sulfone			
AMPA			
Glyphosate			

Micropolluant	Evian	Effluent Feysine	Eau sol BTT
Estriol			
Estrone			
Beta estradiol			
Prog			
Testo			
Dexa			
Andro			
α E2			
α EE2			
Meg Ac			
Epi-Testo			
4-ter BP			
4-ter OP			
4 NP			
NP1EC			
NP1EO			

NP2EO			
PFHxA			
PFHpA			
PFOA			
PFNA			
PFDA			
PFOS			
PFUnA			
PFDoA			
FOSA			
124			
134			

Micropolluant	Evian	Effluent Feyssine	Eau sol BTT
caféine			
paracétamol			
bromazépam			
omeprazole			
alprazolam			
acébutolol			
atenolol			
bisoprolol			
carbamazépine			
cétirizine			
clenbuterol			
clonazépam			
clopidogrel			
diazépam			
disopyramide			
doxépine			
fluoxétine			
imipramine			
indinavir			
Lamivudine			
lorazépam			
losartan			
méprobamate			
metoprolol			
nelfinavir			
nevirapine			
nordiazépam			
oxazépam			
primidone			
propranolol			
ranitidine			
salbutamol			
saquinavir			
sildenafil			
sotalol			
terbutaline			
timolol			
acide 4-chlorobenzoïque			
diclofenac			
Pravastatin-COOH			

zidovudine			
hydroxy ibuprofène			
acide clofibrrique			
acide fenofibrrique			
gemfibrozil			
kétoprofène			
naproxène			
Sulpiride			
Gabapentine			
Amisulpuride			
Lamotrigine			
Zopiclone			
Milnacipran			
Zolpidem			
Buspirone			
Miansérine			
Amoxapine			
Tianeptine			
Paroxétine			
Maprotiline			
Duloxétine			
Clorazépate			
Norfluoxétine			
Chlorpromazine			
Sertraline			
Clomipramine			
Flunitrazépam			
Témazépam			
Clobazam			
Pimozide			
Prazépam			
amoxicilline			
ampicilline			
pénicilline G			
pénicilline V			
oxacilline			
cloxacilline			
dicloxacilline			
cefalexine			
cefotaxime			
cefopodoxime			
ceftiofur			
azithromycine			
clarithromycine			
érythromycine			
josamycine			
roxithromycine			
tylosine			
lincomycine			
clindamycine			
ciprofloxacine			
enrofloxacin			
marbofloxacine			
norfloxacine			
ofloxacine			

acide pipémidique			
acide oxolinique			
fluméquine			
tétracycline			
oxytétracycline			
chlortétracycline			
doxycycline			
sulfadiazine			
sulfadiméthoxine			
sulfamérazine			
sulfaméthazine			
sulfaméthizole			
sulfaméthoxazole			
sulfanilamide			
sulfapyridine			
sulfathiazole			
triméthoprim			
chloramphénicol			
thiamphénicol			
bacitracine			
monensine			
salinomycine			
virginiamycine			
acide fusidique			
métronidazole			
rifampicine			
5-fluorouracil			
daunorubicine			
doxorubicine			
épirubicine			
ifosfamide			
cyclophosphamide			
docetaxel			
gemcitabine			
methotrèxate			
tamoxifen			
stavudine			

- Synthèse de l'influence des bougies poreuses

Un récapitulatif des résultats, tirés des résultats de blancs et de leur comparaison avec les niveaux de concentrations mesurés sur le site de Bègles est présenté dans le Tableau 25. Celui-ci différencie les micropolluants peu influencés par les bougies, ceux susceptibles de l'être et ceux pour lesquels une influence est avérée. Cette étude a permis d'expliquer certains niveaux de concentration retrouvés dans les eaux de sol, et propose donc d'écarter quelques micropolluants fortement sorbés/relargués par la bougie, et de prendre quelques précautions par rapport à ceux dont la concentration est possiblement modifiée.

Tableau 25 : Synthèse sur l'influence des bougies poreuses utilisées pour prélever les eaux de sol

Pas d'influence de la bougie	Concentration modifiée > incertitude par la bougie (à surveiller)	Concentration fortement altérée par la bougie
Li, B, Ti, As, Se, Rb, Sr, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb et U	Al, Cr Mn, Fe, Co, Ni, <u>Zn</u> , Mo, Ag et Ba	V, Cu 4-ter OP, 4 NP
Estriol, estrone, testostérone, déxa, Andro 4-ter BP, NP1EC	b-estradiol, <u>progestérone</u> , testostérone, Meg Ac	
PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, FOSA propiconazole, atrazine	époxyconazole, fluoxétine NP1EO, NP2EO,	
atrazine 2 hydroxy, azoxystrobine, carbendazime, DEA, diuron, DMSA, DMST, imidaclopride, isoproturon, métolachlor	PFDA, PFOS chlortoluron, diflufénican, métolachlor ESA, difénoconazole	
terbutryn, terbutylazine, diazinon, AMPA, glyphosate	A et B, fipronil, fipronil sulfide, fipronil sulfone, doxépine, losartan, nordiazépam,	
acébutolol, aténolol, bisoprolol, carbamazépine, cétirizine, clopidogrel, disopyramide, lamivudine, lorazépine, métoprolol, nevirapine, oxazépine, salbutamol, sildenafil, sotalol, timolol, diclofénac, acide fénofibrique, gemfibrozil, kétoprofène, naproxène, gabapentine, témazépine, prazépine, clarithromycine, érythromycine, josamycine, roxithromycine, lincomycine, clindamycine, ofloxacine, fluméquine, sulfaméthoxazole, sulfapyridine, triméthoprim, métronidazole	primidone, propranolol, pravastatin-COOH hydroxyibuprofène, sulpiride, amisulpuride, lamotrigine, zopiclone, milnacipran, zolpidem, azithromycine, ciprofloxacine, tétracycline	

Le soulignement indique un relargage dans l'eau d'Evian à un niveau de concentration proche des valeurs mesurées de l'eau du sol (nov. 2015).

Pas d'information obtenue pour les molécules suivantes qui n'ont pas été quantifiée ni en amont ni en aval des bougies, dont α -E2, α -EE2, Meg Ac, épi-testosimazine, linuron, chlorfenvinphos, chlorpyrifos-ethyl, endosulfan, trifluraline, caféine, paracétamol, bromazépine, alprazolam, clenbuterol, diazépam, imipramine, ranitidine, terbutaline, acide 4-chlorobenzoïque, acide clofibrique, norfluoxétine, amoxicilline, oxacilline, cloxacilline, tylosine, norfloxacine, cyclophosphamide, tamoxifen

ANNEXE 4. Libellés des échantillons prélevés sur site

Note : les échantillons étaient acheminés par transporteur rapide (TNT) pour Irstea-LAMA et Irstea-Rennes, et par un agent Irstea pour le laboratoire EPOC-LPTC situé à Talence.

CAMPAGNE C1 (2-6 nov. 2015)

- Echantillons pour analyse des paramètres majeurs et des micropolluants (campagne C1, 2-6 nov. 2015)

N° ECHANTILLON	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
BTT1	P1S eau surface (sortie Prairie_1) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT2	P2S eau surface (sortie Prairie_2) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT3	F1S eau surface (sortie Fossé_1) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT4	F2S eau surface (sortie Fossé_2) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT5	FH1I eau filtre horizontal 1 (pt intermédiaire « autres » 1) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT6	FH1S eau surface (sortie filtre horizontal 1 – « autres » 1) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT7	FH2S eau surface (sortie filtre horizontal 2 – « autres » 2) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT8	E1 (entrée ZRV, eau nitrifiée) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT9	E2 (entrée ZRV non-nitrifiée) - Jour1	Lu. 2/11 à 14h à Ma. 3/11 à 14h
BTT10	P1S eau surface (sortie Prairie_1) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT11	P2S eau surface (sortie Prairie_2) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT12	F1S eau surface (sortie Fossé_1) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT13	F2S eau surface (sortie Fossé_2) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT14	FH1I eau surface (pt intermédiaire « autres » 1) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT15	FH1S eau surface (« autres » 1) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT16	FH2S eau surface (« autres » 2) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT17	E1 (entrée ZRV, eau nitrifiée) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT18	E2 (entrée ZRV non-nitrifiée) - Jour2	Ma. 3/11 à 14h à Me. 4/11 à 14h
BTT19	eau du sol Prairie 1 (moyen P11-A+P12-B+P13-C) - J1&2	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
BTT20	eau du sol Prairie 2 (moyen P21-D+P22-E+P23-F) - J1&2	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
BTT21	eau du sol Fossé 1 (moyen F11-G+F12-H+F13-I) - J1&2	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
BTT22 ts fl. pas remplis	eau du sol Fossé 2 (moyen F21-J+F22-K+F23-L) - J1&2	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h

- Echantillons pour analyse des paramètres majeurs (campagne C1, 2-6 nov. 2015)

N° ECHANTILLON	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
A	P11 eau du sol (Prairie_1, point 1)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
B	P12 eau du sol (Prairie_1, point 2)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
C	P13 eau du sol (Prairie_1, point 3)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
D	P21 eau du sol (Prairie_2, point 1)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
E	P22 eau du sol (Prairie_2, point 2)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
F	P23 eau du sol (Prairie_2, point 3)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
G peu d'eau	F11 eau du sol (Fossé_1, point 1)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
H	F12 eau du sol (Fossé_1, point 2)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
I	F13 eau du sol (Fossé_1, point 3)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
J annulé	F21 eau du sol (Fossé_2, point 1)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
K	F22 eau du sol (Fossé_2, point 2)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h
L	F23 eau du sol (Fossé_2, point 3)	Ma. 3/11 à 14h-16h, + Me. 4/11 9h-11h

CAMPAGNE C2 (9-11 mai 2016). Analyse des paramètres majeurs et des micropolluants

N° ECH.	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
BTT40	P1S eau surface (sortie Prairie_1) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT41	P2S eau surface (sortie Prairie_2) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT42	F1S eau surface (sortie Fossé_1) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT43	F2S eau surface (sortie Fossé_2) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT44	FH1I eau filtre horizontal 1 (pt intermédiaire « autres » 1) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT45	FH1S eau surface (sortie filtre horizontal 1 – « autres » 1) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT46	FH2S eau surface (sortie filtre horizontal 2 – « autres » 2) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT47	E1 (entrée ZRV, eau nitrifiée) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT48	E2 (entrée ZRV non-nitrifiée) - Jour1	Lu. 9/05 à 13h à Ma. 10/05 à 13h
BTT49	P1S eau surface (sortie Prairie_1) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT50	P2S eau surface (sortie Prairie_2) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT51	F1S eau surface (sortie Fossé_1) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT52	F2S eau surface (sortie Fossé_2) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT53	FH1I eau surface (pt intermédiaire « autres » 1) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT54	FH1S eau surface (« autres » 1) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT55	FH2S eau surface (« autres » 2) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT56	E1 (entrée ZRV, eau nitrifiée) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT57	E2 (entrée ZRV non-nitrifiée) - Jour2	Ma. 10/05 à 13h à Me. 11/05 à 13h
BTT58	eau du sol Prairie 1 (P11) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT59	eau du sol Prairie 1 (P12) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT60	eau du sol Prairie 1 (P13) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT61	eau du sol Prairie 2 (P21) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT62	eau du sol Prairie 2 (P22) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT63	eau du sol Prairie 2 (P23) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT64	eau du sol Fossé 1 (F11) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT65	eau du sol Fossé 1 (F12) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT66	eau du sol Fossé 1 (F13) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT67	eau du sol Fossé 2 (F21) - J1&2 (remplacé par eau du piézomètre proche cabane)	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT68	eau du sol Fossé 2 (F22) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h
BTT69	eau du sol Fossé 2 (F23) - J1&2	Lu. 9 mai à 15h à Me. 11 mai 14 h

CAMPAGNE C3 (29 mai au 1er juin 2017)

- Echantillons pour analyse des paramètres majeurs, des métaux et des micropolluants organiques (Campagne C3, 29 mai au 1er juin 2017)

N° ECHANTILLON	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
BTT71	P1S eau surface (sortie Prairie_1) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h

BTT72	P2S eau surface (sortie Prairie_2) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT73	F1S eau surface (sortie Fossé_1) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT74	F2S eau surface (sortie Fossé_2) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT75	FH1i eau filtre horizontal 1 (pt intermédiaire autre 1) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT76	FH1S eau surface (sortie filtre horizontal 1 - autre 1) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT77	FH2S eau surface (sortie filtre horizontal 2 - autre 2) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT78	E1 (entrée ZRV, eau nitrifiée) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT79	E2 (entrée ZRV non-nitrifiée) - Jour1	Lu. 29/05 à 14h à Ma. 30/05 à 14h
BTT80	P1S eau surface (sortie Prairie_1) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT81	P2S eau surface (sortie Prairie_2) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT82	F1S eau surface (sortie Fossé_1) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT83	F2S eau surface (sortie Fossé_2) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT84	FH1i eau surface (pt intermédiaire autre 1) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT85	FH1S eau surface (autre 1) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT86	FH2S eau surface (autre 2) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT87	E1 (entrée ZRV, eau nitrifiée) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT88	E2 (entrée ZRV non-nitrifiée) - Jour2	Ma. 30/05 à 14h à Me. 31/05 à 14h
BTT91	P13 eau du sol Prairie 1 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT94	P23 eau du sol Prairie 2 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT97	F13 eau du sol fossé 1 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT100	F23 eau du sol Fossé 2 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT101	Piézo 1 (pas de bougies poreuses) localisé proche petit pont accès au site	Ma 30/05 à Me 31/05
BTT102	Piézo 2 (pas de bougies poreuses) localisé proche rocade	Ma 30/05 à Me 31/05

- Echantillons pour analyse des paramètres majeurs et des métaux (Campagne C3, 29 mai au 1er juin 2017)

N° ECHANTILLON	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
BTT89	P11 eau du sol Prairie 1 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT90	P12 eau du sol Prairie 1 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT92	P21 eau du sol Prairie 2 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT93	P22 eau du sol Prairie 2 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT95	F11 eau du sol Fossé 1 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT96	F12 eau du sol Fossé 1 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT98	F21 eau du sol Fossé 2 - J1&2 (remplacé par eau du piézomètre proche cabane)	Lu 29/05 à Me 31/05
BTT99	F22 eau du sol Fossé 2 - J1&2	Lu 29/05 à Me 31/05

- Echantillons pour analyse des paramètres majeurs seuls (Campagne C3, 29 mai au 1er juin 2017)

N° ECHANTILLON	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
A	dépôts fossé 1, 1er tronçon	Je 01/06
B	dépôts fossé 1, 2e tronçon	Je 01/06
C	dépôts fossé 1, 3e tronçon	Je 01/06
D	dépôts fossé 2, 1er tronçon	Je 01/06
E	dépôts fossé 2, 2e tronçon	Je 01/06
F	dépôts fossé 2, 3e tronçon	Je 01/06
G	dépôts prairie 1, 1er tronçon	Je 01/06
H	dépôts prairie 1, 2e tronçon	Je 01/06
I	dépôts prairie 1, 3e tronçon	Je 01/06
J	dépôts prairie 2, 1er tronçon	Je 01/06
K	dépôts prairie 2, 2e tronçon	Je 01/06
L	dépôts prairie 2, 3e tronçon	Je 01/06

CAMPAGNE C4 (18-22 sept 2017)

- Echantillons pour analyse des paramètres majeurs, des métaux et des micropolluants organiques (Campagne C4, 18-22 sept 2017)

N° ECHANTILLON	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
BTT110	P1S eau surface (sortie Prairie_1) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT111	P2S eau surface (sortie Prairie_2) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT112	F1S eau surface (sortie Fossé_1) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT113	F2S eau surface (sortie Fossé_2) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT114	FH1i eau surface (pt intermédiaire autre 1) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT115	FH1S eau surface (autre 1) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT116	FH2S eau surface (autre 2) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT117	E1 (entrée ZRV, eau nitrifiée) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT118	E2 (entrée ZRV non-nitrifiée) - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT119	P13 eau du sol Prairie 1 - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT120	P23 eau du sol Prairie 2 - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT121	F13 eau du sol fossé 1 - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT122	F23 eau du sol Fossé 2 - J1	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT123	Piézo 1 (pas de bougies poreuses)	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT124	Piézo 2 (pas de bougies poreuses)	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h
BTT125	Piézo 3 (pas de bougies poreuses)	Lu. 18/09 à 14h à Ma. 19/09 à 14h

- Echantillons pour analyse des paramètres majeurs (Campagne C4, 18-22 sept 2017)

N° ECHANTILLO N	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
A	P11	Ma
B	P12	Ma
C	P21	Ma
D	P22	Ma
E	F11	Ma
F	F12	Ma
G	F21	Ma
H	F22	Ma

N° ECHANTILLO N	LIBELLE ECHANTILLON	PERIODE D'ECHANTILLONNAGE
D1	dépôt entrée F2	Me
D2	dépôt sortie F2	Me
D3	dépôt entrée P2	Me
D4	dépôt sortie P2	Me
Feuill1	Feuilles entrée F2	Me
Feuill2	Feuilles sortie F2	Me
Feuill3	Feuilles entrée P2	Me
Feuill4	Feuilles sortie P2	Me
Feuill5	Feuilles entrée F1	Me
Feuill6	Feuilles sortie F1	Me
Feuill7	Feuilles entrée P1	Me
Feuill8	Feuilles sortie P1	Me
Tige1	Tiges entrée F2	Me
Tige2	Tiges sortie F2	Me
Tige3	Tiges entrée P2	Me
Tige4	Tiges sortie P2	Me
Tige5	Tiges entrée F1	Me
Tige6	Tiges sortie F1	Me
Tige7	Tiges entrée P1	Me
Tige8	Tiges sortie P1	Me
Sol1	sol entrée F2	Je
Sol2	sol sortie F2	Je
Sol3	sol entrée P2	Je
Sol4	sol sortie P2	Je
Sol5	sol entrée F1	Je
Sol6	sol sortie F1	Je
Sol7	sol entrée P1	Je
Sol8	sol sortie P1	Je

Racine1	Racines entrée F2	Je
Racine2	Racines sortie F2	Je
Racine3	Racines entrée P2	Je
Racine4	Racines sortie P2	Je
Racine5	Racines entrée F1	Je
Racine6	Racines sortie F1	Je
Racine7	Racines entrée P1	Je
Racine8	Racines sortie P1	Je

ANNEXE 5. Passages ponctuels et maintenance des sondes du site expérimental

Le Tableau 26 ci-dessous présente les dates et lieux de prélèvement lors des passages « ponctuels » sur le site expérimental du projet BIOTRYTIS.

Tableau 26 : Dates et types des prélèvements ponctuels réalisés sur le site expérimental

	Dates	Prélèvements d'eau de surface	Prélèvements d'eau du sol
2015	14-oct.2015	X	X
	25-nov.2015	X	X
	16-déc.2015	X	-
	Sous-Total 2015	3	2
2016	12-janv.2016	X	X
	27-janv.2016	X	-
	8-févr.2016	X	X
	23-févr.2016	X	-
	8-mars 2016	X	X
	29-mars 2016	X	-
	18-avr.2016	X	X
	30-mai 2016	X	-
	13-juin 2016	X	X
	5-juil.2016	X	-
	26-juil.2016	X	X
	29-août 2016	X	-
	21-sept.2016	X	X
	11-oct.2016	X	-
	2-nov.2016	X	X
	22-nov.2016	X	-
	13-déc.2016	X	X
Sous-Total 2016	17	9	
2017	18-janv.2017	X	-
	7-fév.2017	X	X
	28-fév.2017	X	-
	21-mars 2017	X	X
	11-avr.2017	X	-
	4-mai 2017	X	X
	13-juin 2017	X	X
	4-juil.2017	X	-
	5-sept.2017	X	X
	17-oct.2017	X	X
	21-nov.2017	X	-
12-déc.2017	X	X	
Sous-Total 2017	12	7	
Total projet BIOTRYTIS	32	18	

Note : Les capteurs ammonium-nitrate ont été mis en route le 21 septembre 2015. Outre la maintenance de base détaillée plus loin, ces capteurs ont fait l'objet d'une maintenance approfondie une fois par an (9 mai 2016, 29 mai 2017). Celle-ci comprenait le changement des capuchons, l'étalonnage et l'ajustement des concentrations sur la matrice réelle.

Lors de chaque passage « ponctuel » ci-dessus, un nettoyage des sondes est réalisé (Cf. V.2.). Le Tableau 27 présente les différents types de passage sur site pour la maintenance des capteurs, et les actions menées pour chacun des passages sur site ; en complément le Tableau 28 présente les actions menées au niveau de chacun des capteurs pour les phases de nettoyages, de vérification et d'étalonnage.

Tableau 27 : Actions menées pour la maintenance des sondes du site expérimental

		Actions menées	Prélèvements
Cas 1 "light"	J1	- Vérification visuel du fonctionnement hydraulique du FPRv et des 6 pilotes (contrôle de l'écoulement) - Nettoyage capteurs, vérification fixation (éviter au maximum la sortie des sondes NH4/NO3 du milieu de la mesure) - Prélèvements ponctuels = 1 flacon de 2L par point de surface, échantillons prélevés ponctuellement, pas de filtration - Expédier flacons à Irstea Lyon par transporteur rapide en glacières avec pains de glace	8 flacons 2L (eau de surface)
1 jour 1 fois / mois			
Cas 2 "full"	J1	- Vérification visuel du fonctionnement hydraulique du FPRv et des 6 pilotes (J1) - Nettoyage capteurs, vérification fixation (J1) - Prélèvements ponctuels (J1) = 1 flacon de 2L par point de surface, pas de filtration (J1)	8 flacons 2L (eau de surface)
2 jours 1 fois / mois			
	J2	- Prélèvements bougies poreuses (J2) = 1 flacon de 1L pour l'eau tirée des bougies poreuses, pas de filtration - Flacons à expédier à Irstea Lyon par transporteur rapide en glacières avec pains de glace (J2) - Petits nettoyage (goulotte, canaux venturi, lames déversantes) pour éliminer mousse / feuilles / gravillons (J2) - Contrôle regard (coup de jet si nécessaire) (J2)	4 flacons 1L (eau du sol)

■ Remarques

Pour la vérification des sondes, l'opérateur relève d'abord la valeur avant manipulation. Puis il démonte la sonde pour la nettoyer (eau claire + chiffon doux au besoin). Enfin, il réalise une lecture après nettoyage et après un temps de stabilisation. Quand elle existe, l'opérateur réalise la même procédure à l'aide d'une sonde de référence (ex. pH, O₂).

L'opérateur veillera à partir "tôt" le J1 pour ne pas être pris dans bouchons de la rocade et pouvoir livrer les glacières à TNT avant 19h.

Actions menées par Jean-Claude Grégoire jusqu'à mi-2016 (retraite), 3 à 4 j/ mois. Passages de l'équipe EPURE de Lyon, toutes les 3 à 4 semaines.

Tableau 28 : Détails de la maintenance du suivi en continu selon les 2 cas décrits dans le Tableau 27

type d'appareil	nombre	position	NETTOYAGE		CONTRÔLE			ETALONNAGE ^(a)	
			Fréquence	Démarche	fréquence	Démarche	différence que l'on s'autorise	fréquence	Démarche
pH (+ température intégrée)	8	Surface : E1, E2, P1S, P2S, F1S, F2S, FH1S, FH2S	2 fois / mois	démontage, nettoyage pissette, éponge	2 / mois	- comparer pH in-situ à un pH-mètre portable ajusté laboratoire - comparer température au thermomètre du pH-mètre portable (si contrôlée), ou comparer à thermomètre de référence	3 dixièmes	1 fois au démarrage (installation) + lors des campagnes : à discuter	à définir
NH₄ (+ température intégrée)	8	Surface : E1, E2, P1S, P2S, F1S, F2S, FH1S, FH2S	2 fois / mois	démontage, nettoyage pissette, éponge	2 / mois	prélever ponctuellement de l'eau proche de la sonde (en J1), envoyer échantillon au LAMA (Lyon)	à définir	idem	idem
NO₃ (+ température intégrée)	8	Surface : E1, E2, P1S, P2S, F1S, F2S, FH1S, FH2S	2 fois / mois	démontage, nettoyage pissette, éponge	2 / mois	idem sonde NH ₄	à définir	idem	idem
MES	8	Surface : E1, E2, P1S, P2S, F1S, F2S, FH1S, FH2S	2 fois / mois	démontage, nettoyage pissette, éponge	2 / mois au début, puis 1 / mois	idem sonde NH ₄	à définir	idem	idem
Oxygène dissous (+ température intégrée)	8	Surface : E1, E2, P1S, P2S, F1S, F2S, FH1S, FH2S	2 fois / mois	démontage, nettoyage pissette, éponge	1 / 6 mois	mettre la sonde dans un sachet en atmosphère saturée en humidité, attendre stabilisation, comparaison avec table de mortimer		3 dixièmes, si O ₂ > 1 mg/L ; moins sinon	idem
Débit (bulle à bulle dans canaux venturi)	10	Surface : -6 entrées -4 sorties (prairies, fossés)	2 fois / mois	éliminer dépôts (mousse, feuilles)	2 / mois	comparer mesure de hauteur avec un réglet		à définir	idem
Tension de l'eau du sol	12	2 ZRV-prairies, 2 ZRV-fossé	-	-	sur demande (si défaut détecté à distance)	-	RAS	-	-
Hauteur d'eau		à poser	0	-	-	-	-	-	-
Résistivité	48	Prairies et fossés	-	-	-	-	-	-	-

(a) réalisé par le constructeur (démarrage de l'installation) + équipe Epure lors des campagnes

La Figure 99 présente un exemple de ce qu'il est possible d'obtenir grâce aux sondes installés sur les pilotes. Les valeurs aberrantes ont été nettoyées, en revanche l'étalonnage et la correction de la dérive éventuelle n'ont pas encore été terminés. Malgré cela, les points de mesure analysés en laboratoire, représentés par les carrés rouge (E1) et noirs (F1) montrent déjà une correspondance satisfaisante qu'il faut encore affiner.

D'autre part, d'un point de vue simplement qualitatif, on peut voir que les sondes placées entre l'entrée et la sortie du fossé 1 tendent à conforter ce qui est observé par bilans 24h et prélèvements ponctuels, à savoir une différence de concentration très faible entre l'entrée et la sortie du fossé 1 pour l'azote ammoniacal. Dans l'exemple présenté, il est également possible de voir à quel moment la nitrification s'est véritablement mise en place dans le FPRv avec une chute de la concentration début janvier 2016. Ainsi, même si les valeurs chiffrées ne sont pas encore exploitables en l'état (travail en cours), les sondes nous donnent des informations que nous ne pourrions avoir avec les prélèvements ponctuels uniquement.

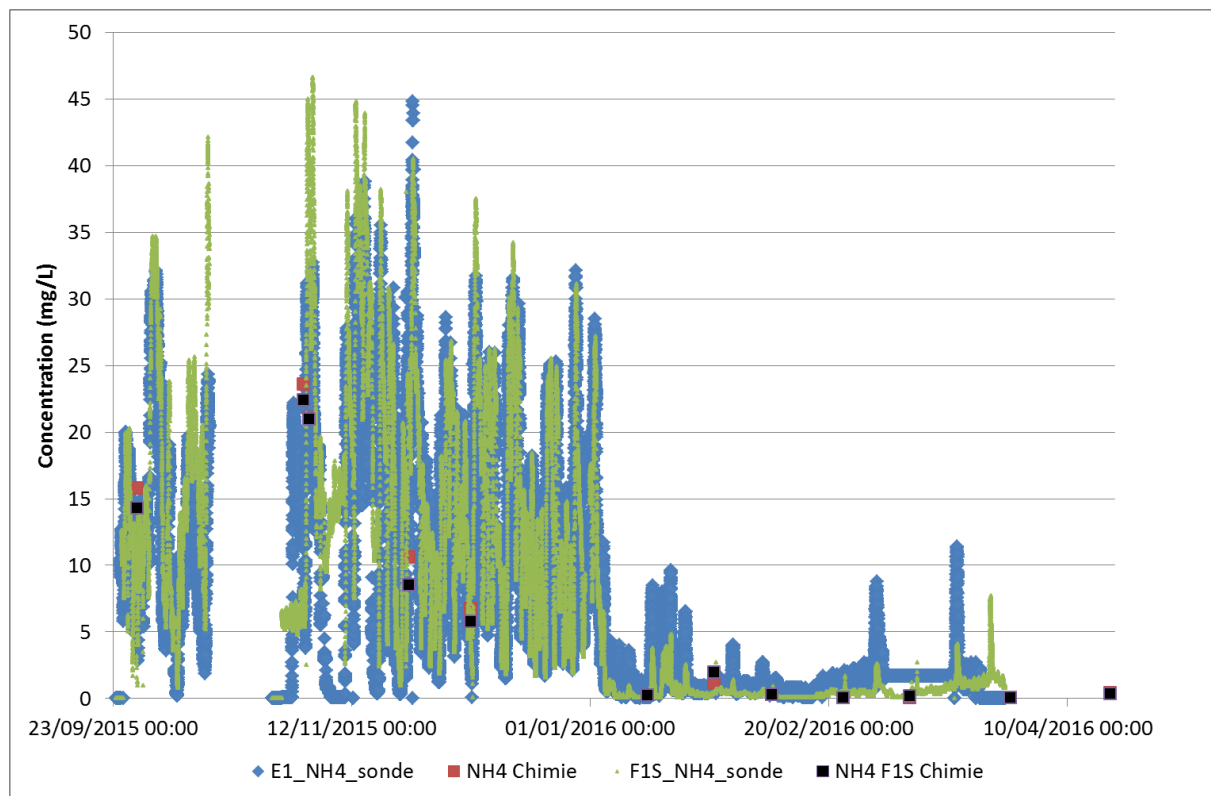
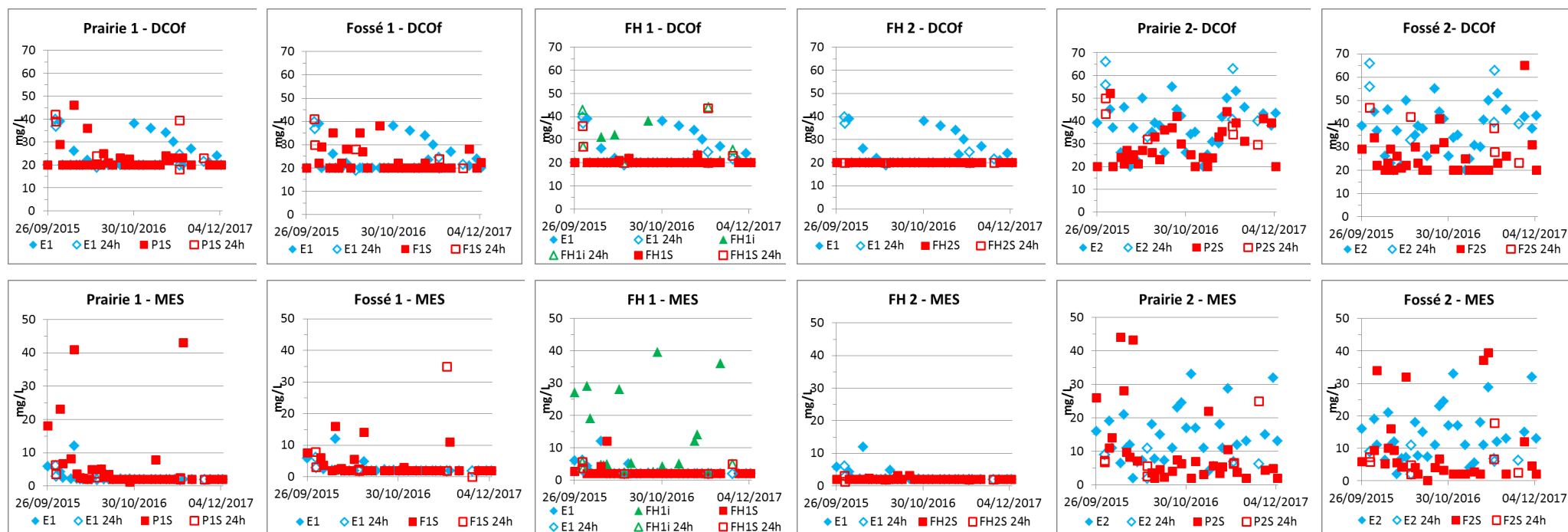


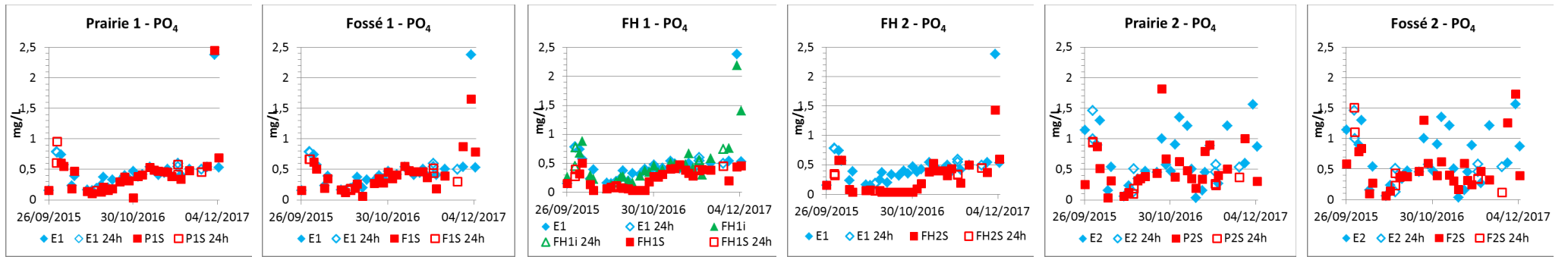
Figure 99 : Données issues des sondes NH4 en E1 (en bleu) et F1 (en vert) avec les points analysés en laboratoire (carrés noirs et rouge)

ANNEXE 6. Résultats des paramètres majeurs obtenus pour les échantillons ponctuels prélevés sur site en 2015, 2016 et 2017

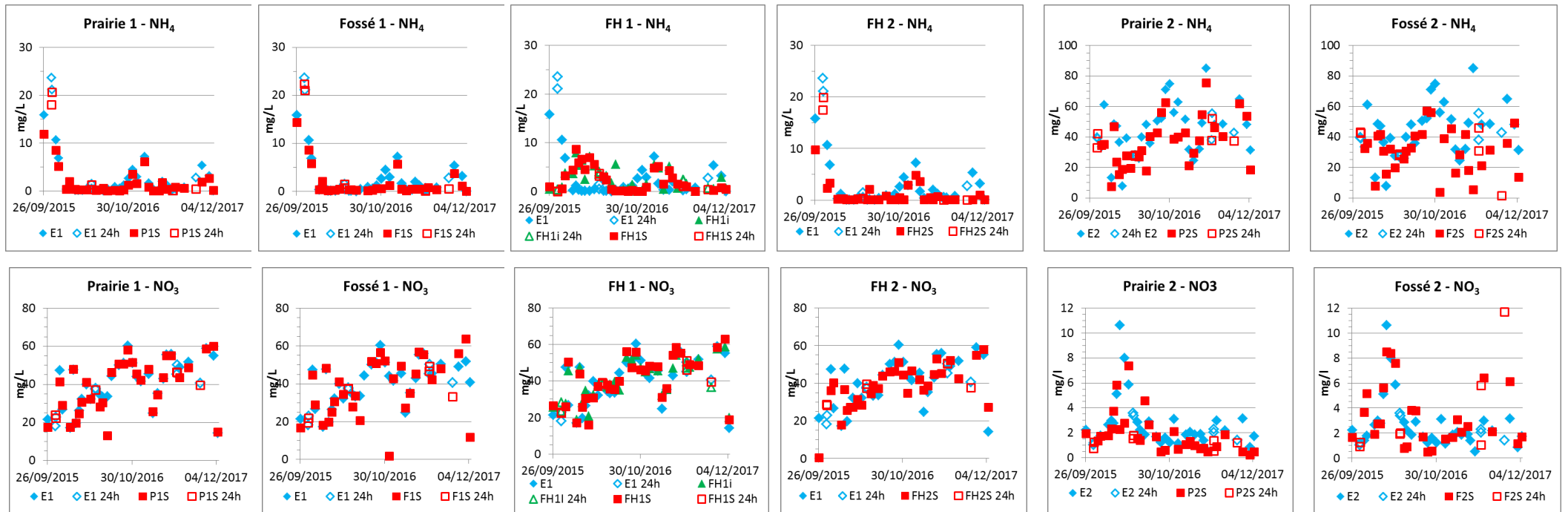
Les graphiques ci-dessous présentent les résultats en paramètres majeurs des campagnes d'échantillonnage de nov. 2015, mai 2016, mai et septembre 2017 et des prélèvements ponctuels

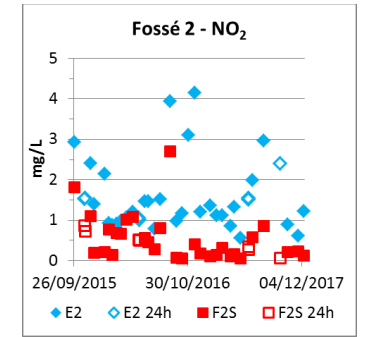
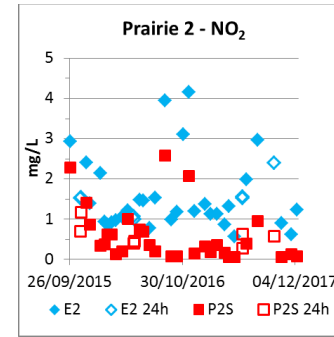
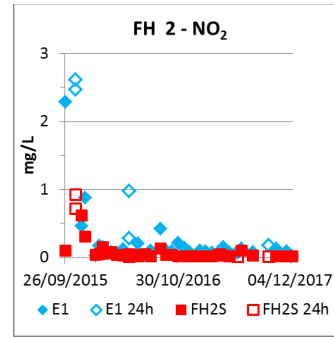
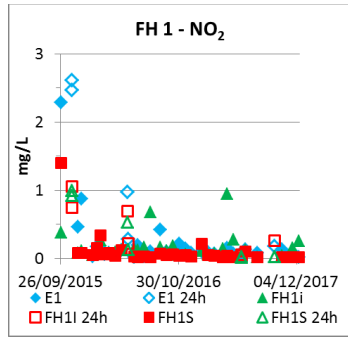
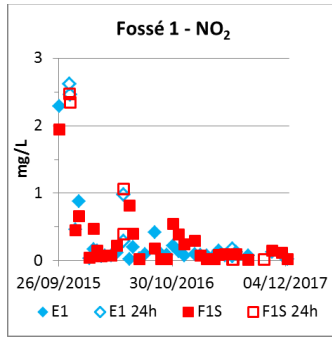
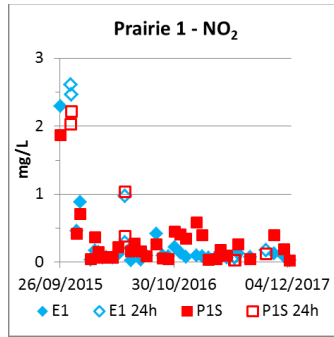
Figure 100 : Concentrations en paramètres majeurs dans les eaux de surface des pilotes ZRV (31 campagnes d'échantillons ponctuels et 4 d'échantillons moyens)





Suite des résultats pour les échantillons d'eau de surface



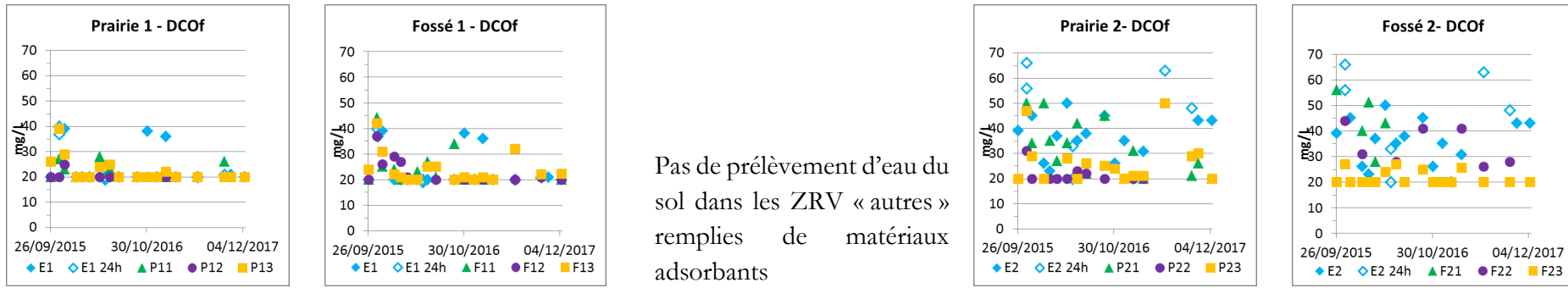


Prairie 1 et Fossé 1 : Les résultats obtenus sur les échantillons ponctuels confortent ceux obtenus sur les bilans 24 heures (paragraphe V.1.2.), néanmoins la variabilité est importante. Pour le phosphore, ils montrent une faible diminution des concentrations pour chacun des deux pilotes. Excepté un point particulier, aucun relargage ne semble être mis en évidence. La variabilité est cependant élevée, ce qui conforte l'intérêt de travailler sur les échantillons moyens 24 heures sur ces installations. La raison principale de la variabilité est vraisemblablement la position en aval de système piston tels que les biofiltres et filtres plantés. Les échantillons ponctuels prélevés en sortie de P1 et F1 tendent à conforter l'absence d'évolution pour l'azote ammoniacal déjà très faible en entrée. Pour les nitrates et nitrites, les résultats sont plus variables bien que la médiane semble montrer des variations très faibles avec quelques ponctuels particuliers.

Prairie 2 et Fossé 2 : Les résultats des prélèvements ponctuels montrent une grande variabilité pour P2 et F2 concernant l'azote ammoniacal. Les nitrates semblent peu évoluer excepté pour F2 en fin d'étude. Cela pourrait s'expliquer par la forte diminution de débit voir quasi absence d'alimentation qui pourrait favoriser la nitrification, corroborée par la diminution d'azote ammoniacal sur la même période. Les nitrites sont systématiquement inférieurs en sortie. Les prélèvements ponctuels semblent aller dans le sens d'un comportement différent pour P2 et F2. En effet, les résultats semblaient similaires sur les premiers mois mais sur les derniers prélèvements ponctuels, l'évolution est différente avec F2 qui semble relarguer ponctuellement du phosphore contrairement à P2 dont les concentrations diminuent. Cette différence pourrait être la mise en évidence du rôle des végétaux, plus présents sur la prairie que sur le fossé.

Autres 1 et 2 (filtres horizontaux avec matériaux adsorbants) : Les prélèvements ponctuels montrent les mêmes tendances que les bilans 24 heures sur FH1, néanmoins la variabilité est importante avec une première phase d'adsorption forte de l'azote ammoniacal puis de relargage lorsque les concentrations de E1 diminuent. Une nouvelle phase d'adsorption a alors lieu mais depuis début 2017 les concentrations de sortie sont proches de celles d'entrée traduisant peut-être une saturation du filtre. Sur FH2, la tendance est plutôt à l'adsorption. Concernant les nitrates, les résultats montrent une grande variabilité. Des nitrites sont parfois produits sur FH1 et plus particulièrement au niveau de la zéolite tandis qu'ils sont systématiquement éliminés sur FH2 avec le charbon actif. Concernant le phosphore, les deux filtres présentent des comportements similaires : une phase d'adsorption en début de fonctionnement fortement réduite par la suite.

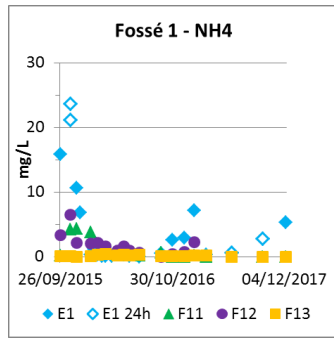
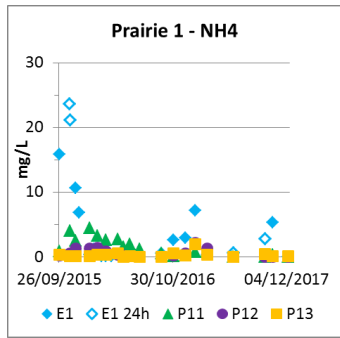
Figure 101 : Concentrations en paramètres majeurs dans les eaux du sol de 4 des pilotes ZRV (12 campagnes d'échantillons ponctuels et 2 d'échantillons moyens)



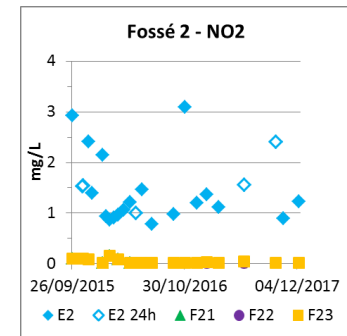
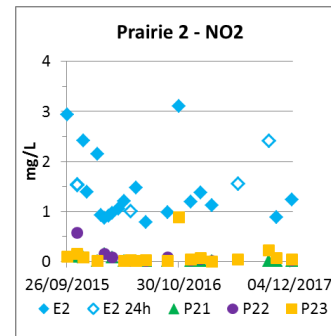
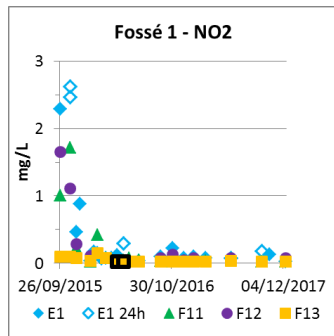
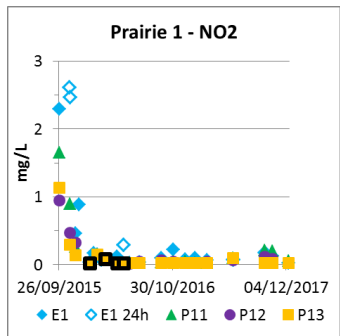
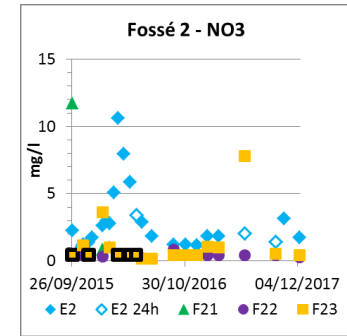
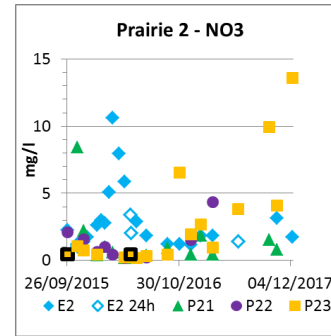
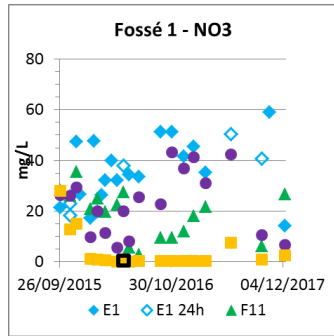
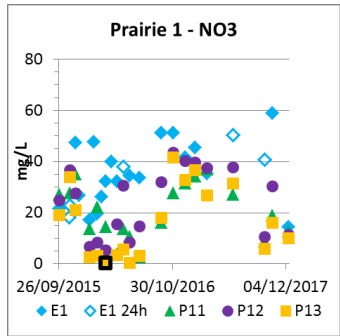
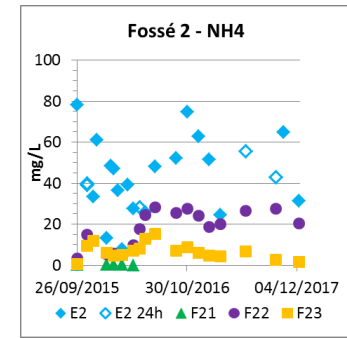
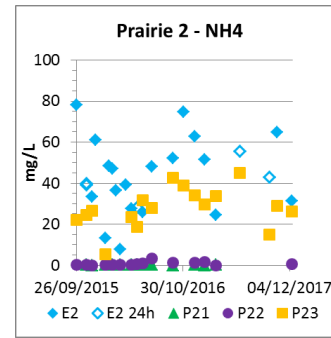
Pas d'analyses de MES dans les échantillons de sol



Suite des résultats pour les échantillons d'eau du sol



Pas de prélèvement d'eau
du sol dans les ZRV
« autres » remplies de
matériaux adsorbants



Annexe 7. Masses de C, N, P, Na, K, Mg, Ca et métaux (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) dans les *Phragmites australis* récoltés en entrée et sortie des fossés et prairies en septembre 2017

	organe	C (kg)		N (kg)		P (g)		Na (g)		K (g)		Mg (g)		Ca (g)	
		/ organe	total	/ organe	total	/ organe	total	/ organe	total	/ organe	total	/ organe	total	/ organe	total
F1E	feuilles	42,5	240 (3,7 g/m ²)	2,2	9,5 (0,1 g/m ²)	302,7	1767 (27,3 g/m ²)	39,3	512,7 (8 g/m ²)	1805,4	9948,3 (154 g/m ²)	268,7	1221,2 (19 g/m ²)	785,9	2385,9 (37 g/m ²)
	tiges	72,0		2,2		565,9		159,3		2863,6		254,2		203,3	
	racines	125,6		5,1		898,8		314,1		5279,3		698,3		1396,7	
F1S	feuilles	99,2	412 (6,4 g/m ²)	6,3	15,5 (0,2 g/m ²)	501,9	3339 (51,5 g/m ²)	<71	947,3 (15 g/m ²)	3338,2	18157,3 (280 g/m ²)	499,5	2086,2 (32 g/m ²)	1536,5	4202,2 (65 g/m ²)
	tiges	176,7		4,1		1026,8		327,3		7322,7		<613		<613	
	racines	136,3		5,1		1809,7		549,0		7496,4		973,0		2052,0	
F2E	feuilles	36,1	149 (2,3 g/m ²)	1,9	5,4 (0,1 g/m ²)	388,0	1162 (17,9 g/m ²)	58,6	518,2 (8 g/m ²)	2232,9	6134,4 (95 g/m ²)	200,4	583,0 (9 g/m ²)	717,4	1131,3 (18 g/m ²)
	tiges	36,2		2,1		341,7		195,7		1594,7		<126		<126	
	racines	76,2		1,5		432,0		263,9		2306,8		256,1		287,4	
F2S	feuilles	53,0	206 (3,2 g/m ²)	3,2	8,5 (0,1 g/m ²)	273,5	951 (14,7 g/m ²)	41,7	459,9 (7g/m ²)	1827,1	5596,5 (86 g/m ²)	212,1	958,6 (15 g/m ²)	1080,3	1838,1 (28 g/m ²)
	tiges	86,4		2,5		279,5		182,4		2061,9		<297		<297	
	racines	67,0		2,9		398,1		235,8		1707,5		449,0		460,4	
P1E	feuilles	48,4	366 (2,4 g/m ²)	1,9	14,0 (0,1 g/m ²)	370,2	2248 (15,0 g/m ²)	<39	960,2 (6 g/m ²)	1419,6	11714,1 (78 g/m ²)	358,2	1546,3 (10 g/m ²)	1432,9	3411,2 (23 g/m ²)
	tiges	135,1		4,5		565,8		282,9		3814,4		<476		<476	
	racines	182,8		7,6		1311,8		637,5		6480,1		711,2		1501,5	
P1S	feuilles	108,2	454 (3,0 g/m ²)	8,1	20,3 (0,1 g/m ²)	899,4	3198 (21,3 g/m ²)	<78	873,0 (6 g/m ²)	4614,4	20550,0 (137 g/m ²)	915,1	2379,3 (16 g/m ²)	2972,0	5718,9 (38 g/m ²)
	tiges	208,7		5,6		1210,8		397,2		8997,1		<717		<717	
	racines	136,9		6,6		1087,7		397,6		6938,6		746,4		2029,1	
P2E	feuilles	106,1	450 (3,0 g/m ²)	6,9	19,8 (0,1 g/m ²)	692,5	2710 (18,1 g/m ²)	107,1	1057,1 (7 g/m ²)	4035,4	12763,5 (85 g/m ²)	448,4	1868,7 (13 g/m ²)	2423,7	6767,6 (45 g/m ²)
	tiges	161,2		6,7		852,0		324,6		4094,0		<553		<553	
	racines	182,9		6,2		1165,6		625,5		4634,1		867,1		3790,7	
P2S	feuilles	188,0	861 (5,7 g/m ²)	13,9	43,7 (0,3 g/m ²)	1216,8	5073 (33,8 g/m ²)	131,8	1928,8 (13 g/m ²)	8258,5	34280,9 (229 g/m ²)	764,4	3014,3 (20 g/m ²)	3953,6	8520,2 (57 g/m ²)
	tiges	298,3		12,0		1539,8		680,5		11136,2		<1031		<1031	
	racines	374,9		17,8		2316,7		1116,5		14886,3		1218,8		3535,5	

ANNEXE 8. Traçage dans l'eau du sol de P1 du 4 au 7 juin 2018

Du 4 au 7 juin 2018, un traçage dans l'eau du sol de la prairie 1 au niveau du point de prélèvement P12 a été réalisé.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Figure 102) reprend le même principe que pour les prélèvements lors des bilans 48 heures à savoir une pompe à vide qui prélève l'eau dans de grands flacons grâce à des bougies poreuses placées à 30 cm dans le sol. Avant d'arriver dans ces flacons, l'eau passe dans un fluorimètre qui sera étalonné par la suite avec de l'eau prélevée préalablement au traçage. Les flacons étaient disposés sur une balance pour connaître le débit. Malheureusement, l'enregistrement n'a pas fonctionné et des valeurs ont été notées à intervalles réguliers.

Le traceur utilisé était l' amino G, 492 g ont été mélangés dans la bêche d'entrée de 3,4 m³ (Figure 103 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) soit une concentration d'entrée de 0,14 g/L. La bêche a été envoyée uniquement sur P1 à un débit de 6 m³/h après avoir constaté qu'il n'y avait plus d'eau dans le canal de sortie de P1.

Après étalonnage du fluorimètre pour différentes concentrations en amino G, le signal obtenu en mV peut être transformé en concentration comme le montre la Figure 104.



Figure 102 : Dispositif expérimental pour le traçage de l'eau du sol au point P12



Figure 103 : Bêche d'alimentation de la file 1 avec le traceur amino G

Résultats

La première détection par le fluorimètre intervient 16 heures après l'injection. En revanche, il n'est pas possible de conclure sur un temps de séjour de l'eau dans le sol. En effet, le pilote a été réalimenté et un autre traçage au sel a été lancé (données en cours de traitement). L'enregistrement n'est donc pas complet, le fluorimètre ne pouvant pas être laissé sur place. De plus, une partie du

flux s'est écoulé en surface, cf. Figure 105), il n'aurait donc pas été possible d'obtenir un taux de récupération d' amino G acceptable pour valider ce traçage dans le sol.

Les informations obtenues restent intéressantes et confirment que les bougies poreuses prélèvent effectivement l'eau des pilotes, malgré un temps très pluvieux sur cette période et une dilution importante dès l'arrivée de l'eau sur les pilotes. La première détection permet de valider la pertinence de faire des bilans sur 48h de prélèvement.

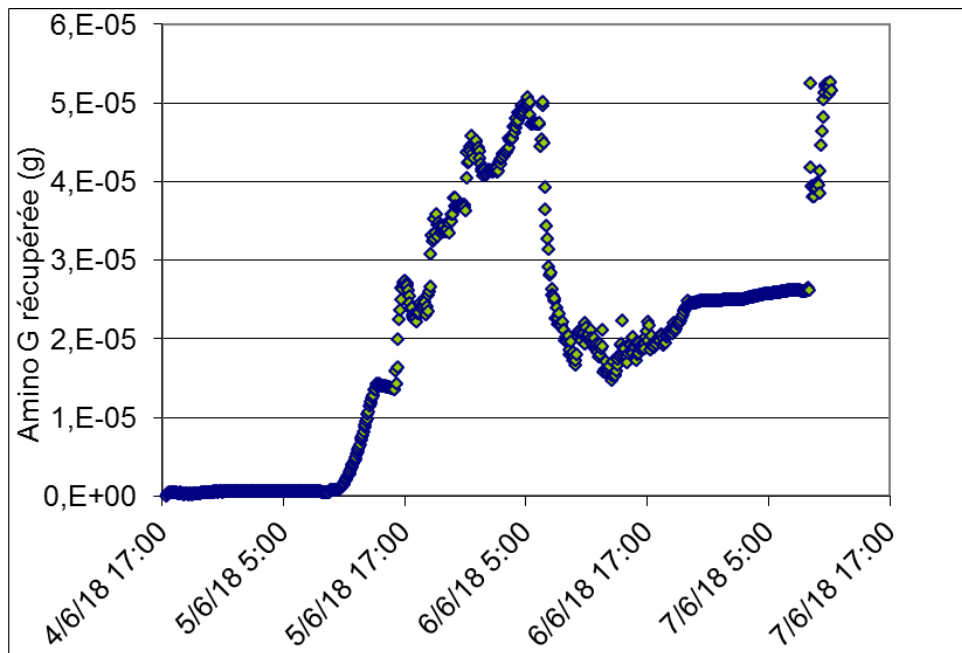


Figure 104: Signal obtenu lors du traçage de l'eau du sol de P1 (au point P12)



Figure 105 : Eau de surface en sortie de P1 contenant du traceur Amino G

Afb
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar

01 45 14 36 00

www.afb.fr

Irstea Centre de Lyon
5 rue de la Doua
CS 2024494300 Vincennes
69625 Villeurbanne cedex
04 72 20 87 87
www.irstea.fr