



HAL
open science

Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative : approche multi-échelles par des méthodes expérimentale et numérique

Milena Walaszek

► To cite this version:

Milena Walaszek. Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative : approche multi-échelles par des méthodes expérimentale et numérique. Génie des procédés. Université de Strasbourg, 2018. Français. NNT : 2018STRAD002 . tel-01825476

HAL Id: tel-01825476

<https://theses.hal.science/tel-01825476v1>

Submitted on 28 Jun 2018

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.



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



**ÉCOLE DOCTORALE MATHÉMATIQUES, SCIENCES DE
L'INFORMATION ET DE L'INGÉNIEUR**

**Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de
l'Imagerie**

THÈSE présentée par :

Milena WALASZEK

Soutenance prévue le : 19 janvier 2018

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Génie des procédés – Traitement des eaux

**Dynamique des flux de micropolluants et
mécanismes de dépollution des rejets
pluviaux urbains stricts à travers une
technique alternative**

*Approche multi-échelles par des méthodes
expérimentale et numérique*

THÈSE dirigée par :

WANKO Adrien

Maître de conférences, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

GROMAIRE Marie-Christine

Directrice de Recherche, Ecole des Ponts ParisTech

LEBEAU Thierry

Professeur des Universités, Université de Nantes

AUTRE MEMBRE DU JURY :

MOSE Robert

Professeur des Universités, Université de Strasbourg

« De tous les biens, la science est le plus grand, parce qu'on ne peut ni l'enlever à autrui, ni l'acheter, et qu'elle est impérissable. »

Les civilisations de l'Inde, Gustave Le Bon (1893)

Remerciements

Après très exactement 3 années et 2 mois de thèse, me voici enfin arrivée à l'étape finale : la rédaction des remerciements. Lors de mes nombreuses lectures de mémoires de thèse, cette section a toujours été ma partie « préférée ». Plongée dans la rédaction de la synthèse bibliographique, ou alors à la recherche de références pour l'écriture d'articles scientifique, la lecture des remerciements des anciens doctorants étaient toujours un plaisir et surtout un espoir : un jour, tout cela sera terminé et ce sera à mon tour de remercier toutes les personnes qui ont compté au cours de ces trois ans. Et bien m'y voilà !

Tout d'abord, je souhaite remercier mon directeur de thèse, Adrien Wanko, sans qui je ne serais pas en train de rédiger ses lignes. Tout d'abord, je le remercie de m'avoir fait confiance en premier lieu et de m'avoir donnée l'opportunité de faire cette thèse. Durant ces trois ans, Adrien a toujours été d'une grande disponibilité et d'une grande patience quand j'en avais besoin, mais il a aussi été capable de me laisser le temps de faire les choses à mon rythme. La rédaction d'articles et de la synthèse bibliographique ont été des moments longs et laborieux pour moi, mais je n'ai jamais été sous pression et j'ai pu faire les choses lentement mais sûrement. De plus, ma curiosité scientifique a été encouragée pendant cette thèse via la participation à de nombreux événements scientifiques (colocs, semaine de formation) et la diversification de mes connaissances scientifiques (modélisation, séjour à l'IPHC), ce dont je saurais toujours reconnaissante. Je suis certaine que mes connaissances en fortran 95 et en sorption des métaux me seront utiles par la suite.

Mon encadrement a aussi été supervisé par Paul Bois, Julien Laurent et Mireille Del Nero. Paul et Julien ont toujours été présents pour la correction d'articles et de la thèse, et surtout ils m'ont permis d'enrichir mon répertoire de blagues, de contrepèteries et de développer mon dixième degré. Mireille a été d'une grande patience lors de mon arrivée à l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, où j'ai dû reprendre toutes les bases de la chimie. Merci également à Robert Mosé, qui bien que déçu du choix d'une non-numéricienne pour cette thèse, a grandement participé à l'élaboration du code des écoulements dans le filtre et m'a initiée aux joies de la résolution numérique avec Godunov et Riemann.

Je remercie les membres du jury, Marie-Christine Gromaire et Thierry Lebeau, pour avoir pris le temps de lire et commenter les 383 pages de mon manuscrit et d'avoir fait le déplacement jusqu'à Strasbourg pour ma soutenance.

Ces trois ans de thèse ont été ponctués par des comités de pilotage biannuels et un comité de suivi. Je remercie tous les participants, Yan Dabrowski, Maxime Pomies, Mickael Malfroy-Camine, Philippe Renaud, Nicolas Venandet, Nicolas Forquet, Sylvain Payraudeau et Philippe Branchu, pour leur présence, leurs remarques et leur aide sur de nombreux points, ce qui m'a permis d'enrichir ma réflexion sur mes travaux de recherche.

La partie expérimentale de cette thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide et le soutien de Martin Fisher sur le terrain, et de l'équipe du LEE de l'ENGEES, Carole Lutz, Marie-Pierre Ottermatte et Eric Pernin. Merci d'avoir accepté d'être envahi par des centaines de flacons de prélèvement et par tous les colis eurofins !

Je tiens aussi à remercier les étudiants qui ont travaillé plus ou moins longtemps sur ma thèse. Eloïse Lenormand a effectué un stage de 6 mois et a permis de boucler efficacement toute la partie de traitement des données, ce que je n'aurais pas eu le temps de faire sans elle. Justine, Gaëtan et Juliette, le code que vous avez développé avec succès sera toujours très utile !

Cette thèse aurait paru bien longue sans la présence au laboratoire de tous les doctorants. Maximilien, je te remercie de m'avoir supportée dans le bureau (d'ailleurs tu as même déménagé à l'ENGEES...) et d'avoir essuyé les plâtres pour moi. Pulchérie, Elena, Mahmat, Loic, Le Anh, Teddy, Juan, merci pour les rires de la pause déjeuné et surtout bon courage pour la suite, vous êtes les prochains !

Enfin, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes études et qui m'ont patiemment écoutée lors des bas de cette thèse. Merci aussi aux amis de l'ENGEES, toujours présents depuis maintenant 6 ans, et mes amis de Paris, présents depuis le début.

Table des matières

Table des matières	1
Liste des figures	4
Liste des tables	10
Introduction.....	15
Partie 1 - État de l’art	19
Chapitre 1 - Pollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie : source, transport et impact sur le milieu naturel	20
1.1. Définition des Rejets Urbains de Temps de Pluie.....	21
1.2. Contexte réglementaire et normes de rejets associés.....	21
1.3. Impact des eaux pluviales sur le milieu naturel	31
1.4. La qualité des RUTP : sources, contributions et transfert des polluants	34
Chapitre 2 - Dépollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie par décantation et filtration.....	69
2.1. Ouvrages de gestion des eaux pluviales: description et utilité.....	70
2.2. Mécanismes généraux de fonctionnement des ouvrages de gestion des eaux pluviales.....	74
2.3. Bassin de stockage.....	90
2.4. Filtres plantés de roseaux verticaux sub-surfaciques	91
2.5. Que retenir du fonctionnement des bassins de décantation et des filtres plantés de roseaux ?.....	95
2.6. Vieillessement des filières de traitement rustique	96
Chapitre 3 - Modélisation hydrologique et mécaniste des flux générés par des rejets pluviaux stricts.....	109
3.1. Différentes approches de modélisation	110
3.2. Echelles de temps et d’espace.....	111
3.3. Modélisation des flux issus d’un bassin versant	112
3.4. Modélisation des écoulements dans un filtre planté de roseaux à écoulement vertical	113
3.5. Que retenir sur la modélisation des écoulements dans un filtre planté de roseaux à écoulement vertical ?	122
Partie 2 - Matériel et méthode	123

Chapitre 4 -	Site d'étude et instrumentation	124
4.1.	Description du site d'étude	125
4.2.	Instrumentation de la filière de traitement	138
4.3.	Que retenir de l'instrumentation de la filière de traitement ?	144
Chapitre 5 -	Evaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides	145
5.1.	Evaluation de la qualité des eaux pluviales	146
5.2.	Evaluation de l'impact des eaux pluviales sur le vivant à l'aide des bio-essais	151
5.3.	Evaluation de la qualité des matrices solides	158
5.4.	Que retenir de l'évaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides ?	161
Chapitre 6 -	Evaluation des capacités de sorption du filtre planté de roseaux	162
6.1.	Prélèvement et composition chimique du sable du filtre planté de roseaux	163
6.2.	Mobilité des métaux dans le filtre planté de roseaux : extraction séquentielle ...	164
6.3.	Effet des caractéristiques de l'eau pluviale et du sable sur les capacités de rétention des métaux du filtre planté de roseaux : expériences batch	166
6.4.	Que retenir de l'évaluation des capacités de sorption du sable du filtre planté de roseaux ?	169
Chapitre 7 -	Traitement de données	170
7.1.	Méthodes de calcul	171
7.2.	Outils d'analyse statistique	177
Chapitre 8 -	Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par les rejets pluviaux stricts	179
8.1.	Objectif de la modélisation des flux générés par les rejets pluviaux stricts	180
8.2.	Modélisation des flux de micropolluants émis par le bassin versant	181
8.3.	Modélisation des écoulements verticaux sub-surfaciques dans le filtre planté de roseaux	184
8.4.	Conclusion sur le matériel et méthode	197
Partie 3 –	Résultats et discussion	198
Chapitre 9 -	Flux et qualité des eaux pluviales, efficacité et impact sur le vivant de la filière de traitement	199
9.1.	Fonctionnements hydrologique du bassin versant et hydraulique de la filière de traitement	201
9.2.	Qualité des eaux pluviales et efficacité de traitement des macropolluants par la filière de traitement	210

9.3. Qualité des eaux pluviales, efficacité de traitement et dynamique de stockage des micropolluants par la filière de traitement	222
9.4. Comparaison du fonctionnement de deux systèmes de traitement des eaux pluviales à Strasbourg.....	243
9.5. Impact sur le vivant des eaux pluviales le long de la filière de traitement	247
9.6. Impact des variations saisonnières sur l'efficacité hydraulique, le fonctionnement physico-chimique et l'occurrence des métaux.....	253
9.7. Que retenir de la qualité des eaux pluviales, l'efficacité et l'impact sur le vivant de la filière de traitement ?.....	275
Chapitre 10 - Comportement de sorption des métaux dans le filtre planté de roseaux... 277	
10.1. Introduction	279
10.2. Material and methods	282
10.3. Results.....	288
10.4. Discussion and Conclusion	302
10.5. Que retenir du comportement de sorption des métaux par le filtre planté de roseaux ?.....	304
Chapitre 11 - Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts.....	305
11.1. Modélisation des charges de micropolluants issues des rejets pluviaux stricts d'un bassin versant résidentiel urbain	306
11.2. Modélisation des écoulements verticaux sub-surfaciques dans un filtre planté de roseaux et analyse de sensibilité par différentiation automatique	310
11.3. Que retenir de la modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts ?	323
Conclusion générale et perspectives	324
Références bibliographiques.....	332
Annexes	349
Liste des communications.....	377

Liste des figures

Figure 1 : Localisation des trois bassins versants concernés par le projet de restauration de l'Ostwaldergraben.....	17
Figure 2 : Dates clés des réglementations européennes et française pour la protection du milieu naturel.....	24
Figure 3 : Différents types d'effets des rejets urbains de temps de pluie sur les milieux aquatiques (Wolff, 1991).....	33
Figure 4: Saturation de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température.....	39
Figure 5: Cycle de l'azote dans l'eau (d'après CPEPESC, 2004).....	44
Figure 6 : Structures des 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques concernés par la dce (Chevreuil et al., 2009).....	54
Figure 7 : Principe d'un bio-essais (Tronico Vigicell, 2015).....	63
Figure 8: Voies de contamination des RUTP en micropolluants d'après Bressy (2010).....	65
Figure 9: Paramètres des eaux pluviales urbaines à surveiller.....	68
Figure 10: Ouvrage de stockage des eaux pluviales à Noisy-le-Grand (93) (Bressy, 2010).....	71
Figure 11 : Exemples de techniques alternatives de gestion aval des eaux pluviales.....	72
Figure 12: Comportements potentiels d'une substance polluante dans un ouvrage de gestion des eaux pluviales.....	76
Figure 13: Relations entre la conception d'une mare de décantation ou d'un filtre planté de roseaux et les réactions biologiques et physico-chimiques impliquant les métaux (d'après Guittonny-Philippe et al., 2014).....	78
Figure 14: Mécanismes de sorption des métaux (Me) sur les argiles (par a : adsorption, b : absorption, c : précipitation, Limousin et al., 2007).....	79
Figure 15: Mécanismes de fixation des métaux dans les sols (Delmas-Gadras, 2000).....	79
Figure 16 : Interactions entre les métaux et la plante (d'après Guittonny-Philippe et al., 2014).....	81
Figure 17 : Liens entre spéciation et mobilité des métaux (Saulais, 2011 d'après Calvet, 2003).....	84
Figure 18 : Relation entre les conditions hydrologiques du sol, le potentiel rédox, l'activité microbienne et les formes redox des principaux composés chimiques présents dans le sol (d'après Sigg et al. (2000)).....	88
Figure 19: Principe de fonctionnement d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical dans le contexte pluvial (d'après Grison, 1999).....	92
Figure 20 : Evolution des masses de métaux dans la couche supérieure d'un bassin d'infiltration (Le Coustumer, 2008).....	98
Figure 21: Profils de concentration du zinc, du plomb et des hydrocarbures (THC) dans le sol d'un bassin d'infiltration des eaux pluviales (Dechesne et al., 2004).....	99
Figure 22 : Evolutions saisonnières des caractéristiques physico-chimiques dans le sol des ouvrages de gestion des eaux pluviales (Saulais, 2011).....	106
Figure 23: Courbes de rétention hydrique (pression en eau h en fonction de la saturation effective S_e) d'un bassin d'infiltration des eaux pluviales (Lassabatere et al., 2010).....	114

Figure 24 : Phénomène d’hystérésis dans un sol.....	116
Figure 25 : Courbe de rétention et paramètres hydrodynamiques d’un sol poreux non saturé (Gomez, 2007)	122
Figure 26: Localisation de l’ostwaldergraben au sud-ouest de Strasbourg et du site experimental, d’après (Schmitt, 2014).....	125
Figure 27: Aménagements réalisés dans la première phase du projet de restauration/renaturation de l’Ostwaldergraben (Sinbio, 2010) – Site experimental de dépollution des eaux pluviales.....	128
Figure 28: Restauration de 2 tronçons de l'Ostwaldergraben (en rose) d’après(Eurométropole de Strasbourg, 2015)	128
Figure 29: Délimitation du BV1 et du réseau d'assainissement séparatif pluvial (Schmitt, 2014).....	129
Figure 30 : Photographies aériennes du BV1 représentant les types d’occupation du sol ...	130
Figure 31 : Répartition des types d'occupation du sol du BV1	130
Figure 32 : Vue de dessus de la filière de traitement des eaux pluviales strictes (Schmitt, 2014).....	131
Figure 33 : Vue en coupe de la filière de traitement des eaux pluviales strictes (Schmitt, 2014).....	131
Figure 34: Mare de sédimentation et éléments principaux de fonctionnement (juin 2015)	132
Figure 35 : Déversoir flottant permettant la connection hydraulique entre la mare de sédimentation et le filtre planté de roseaux (Schmitt, 2014)	132
Figure 36: Dispositif de répartition du débit dans le filtre planté de roseaux (mai 2017) ...	133
Figure 37: Vue en coupe du filtre planté de roseaux à écoulement vertical (Schmitt, 2014)	133
Figure 38: Réhausse en sortie du filtre planté de roseaux (Schmitt, 2014).....	134
Figure 39: Filtre planté de roseaux à écoulement vertical et éléments principaux de fonctionnement (février 2016).....	135
Figure 40 : Végétation de la mare de sédimentation en hiver 2015 et 2016 et au printemps 2015 et 2017.....	136
Figure 41 : Végétation du filtre planté de roseaux en hiver 2014 et 2016 et au printemps 2015 et 2017.....	136
Figure 42: Station météorologique du BV1.....	138
Figure 43: Sonde à ultrason à l'amont de la mare de sédimentation.....	139
Figure 44: Instrumentation dans la mare de sédimentation	140
Figure 45: Principe de mesure du radar en sortie du filtre planté de roseaux.....	140
Figure 46: Mesure de vitesse d'infiltration avec un infiltromètre à double anneau	141
Figure 47: SOnde multi-paramètres.....	141
Figure 48: Localisation des préleveurs automatiques et des points de prélèvements	143
Figure 49: Elements constitutifs d'un préleveur automatique	143
Figure 50: Instrumentation de la filière de traitement	144
Figure 51: Méthodologie de reconstruction de l'échantillon évènementiel moyen (Schmitt, 2014).....	147

Figure 52: Localisation des points de prélèvement dans la filière de traitement pour la réalisation des bio-essais en temps sec et en temps de pluie	152
Figure 53 : Interprétation des résultats d'un bio-essais selon la référence et le contrôle positif (Tronico Vigicell, 2015).....	156
Figure 54:Représentation des résultats des bio-essais.....	156
Figure 55: Couches prélevées dans le filtre planté de roseaux (I1, L2 et L3).....	159
Figure 56: Localisation des points aléatoires de prélèvements (P1 à P6) à 3 profondeurs (L1 à L3) dans la zone alimentée en eau (Z1) et la zone peu alimentée en eau (Z2) du filtre planté de roseaux	159
Figure 57: Campagnes de prélèvement pour l'évaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides	161
Figure 58: Principe des courbes IDF (intensité/durée/fréquence)	172
Figure 59:Principe de l'évaluation du taux d'évapotranspiration des roseaux du filtre planté avec un analyseur de gaz.....	175
Figure 60: Règles de calcul des efficacités de traitement en concentration (LOQ : limite de quantification, [In] : concentration en entrée du compartiment, [Out] : concentration en sortie du compartiment) adapté de (Choubert et al., 2011b)	176
Figure 61: Test statistiques paramétriques et non-paramétriques	178
Figure 62: Principe du modèle intégratif du fonctionnement de l'ouvrage de traitement des eaux pluviales	180
Figure 63 : Méthode pour la détermination des charges de micropolluants en sortie du bassin versant.....	181
Figure 64 : Conditions limites en surface de filtre (h_{surf} et q_{surf} : pression en eau et flux à la surface du filtre, q_{in} : flux d'infiltration à la surface, q_{top} : flux de ruissellements issus du BV, de l'évapotranspiration et des précipitations)	191
Figure 65 : profils des sols des cas tests de (Pan and Wierenga, 1995a).....	192
Figure 66: Schéma conceptuel du FPR	195
Figure 67: Discrétisation spatiale du FPR en 1D.....	195
Figure 68 : liens entre les problématiques de la thèse et les méthodes utilisées	197
Figure 69 : Répartition des événements pluvieux (EP) en fonction de leur impact sur le système de traitement	203
Figure 70 : Répartition des événements pluvieux (EP) en fonction de leur impact sur le système de traitement par rapport à la courbe intensité=f(durEE)	204
Figure 71:Réaction du système de traitement à un événement pluvieux déversant dans la mare et dans le filtre planté de roseaux. h_{pluie} est la hauteur d'eau plue sur le bassin versant, h_{mare} la hauteur d'eau dans la mare de sédimentation, h_{hiltre} la hauteur d'eau au fond du filtre et h_{radar} la hauteur d'eau dans le regard en sortie du filtrE	208
Figure 72:Matrice de corrélation (méthode de spearman) entre les paramètres climatiques (temp : Température de l'air, pyr : intensité lumineuse), les paramètres hydrologiques (tp : durée de la pluie, imoy : intensité moyenne, h : hauteur de la pluie) et les concentrations en macropolluants dans les eaux pluviales pour les 13 campagnes de prélèvement.....	213

Figure 73 : Concentrations (mg/L) en MES, en matières en suspension organique (MESO), valeurs de dCO et DBO5 dans les eaux pluviales (amont), en sortie de la mare de sédimentation (intermédiaire) et en sortie du filtre planté de roseaux (aval) pour les 13 campagnes de prélèvements (octobre 2015 à juin 2016). LQ : limite de quantification.....	214
Figure 74:Concentrations (mg/L) EN COT, COD, N-NH4, N-NH2 et N-NO3 dans les eaux pluviales (amont), en sortie de la mare de sédimentation (intermédiaire) et en sortie du filtre planté de roseaux (aval) pour les 13 campagnes de prélèvements (octobre 2015 à juin 2016). LQ : limite de quantification.....	215
Figure 75 : COncentrations (mg/L) en azote Kjeldahl (azote organique + azote ammoniacal) et en orthophosphates dans les eaux pluviales (amont), en sortie de la mare de sédimentation (intermédiaire) et en sortie du filtre planté de roseaux (aval) pour les 13 campagnes de prélèvements (octobre 2015 à juin 2016). LQ : limite de quantification.....	216
Figure 76: Matrice de corrélation (méthode de spearman) entre les paramètres climatiques (temp : Température de l'air, pyr : intensité lumineuse), les paramètres hydrologiques (tp : durée de la pluie, imoy : intensité moyenne, h : hauteur de la pluie) et les rendements massiques des macropolluants de la filière de traitement pour les 13 campagnes de prélèvement (? : calcul du coefficient de corrélation impossible par manque de données)	220
Figure 77: Studied site location in Strasbourg (France)	226
Figure 78: Stormwater constructed wetland design and sampling points for (a) water sampling campaigns during rainy events (P1, P2, P3) and (b) water and soil sampling campaigns during dry periods (piezometer, layers 1 to 3)	228
Figure 79: Calculation rules of the micropollutants removal efficiencies according to Choubert et al. (2011) ([in]: inlet concentration; [out]: outlet concentration; LOQ: limit of quantification)	229
Figure 80: Concentrations (µg/l) of metals during dry period in (a) water pond and (b) water filter and (c) concentrations (µg/l) of PAHs in water along the SCW at equilibrium (25/04/2017)	238
Figure 81 : Metals contents (mg/kg of dry matter) in the sediment of the pond, in the three layers (L1, L2, L3) of the input and the output filter in 2016 and 2017	240
Figure 82 : PAHs contents (mg/kg of dry matter) in the sediment of the pond and in the first layers (L1) of the input filter and the output filter in 2017. No PAHs have been detected in the two other layers (L2 and L3) of the input and the output filter.	241
Figure 83 : Résultats des bio-essais de la campagne 2 du 12/09/2016	248
Figure 84: Résultats des bio-essais de la campagne 3 du 07/12/2016	249
Figure 85: Résultats des bio-essais de la campagne 3 du 28/06/2017	251
Figure 86: Study site location in Strasbourg (France)	256
Figure 87 : Design of the stormwater constructed wetland made of (a) a settling pond and (b) a vertical flow constructed wetland (filter).....	257
Figure 88: On-site monitoring (top view). Climate data (air temperature, humidity, rainfall depth, and solar radiation), water levels and physico-chemical parameters (water temperature, pH, Eh, dissolved oxygen) were recorded during 30 months (2015-2017).	

Metals concentrations in stormwater (sampler #1), pond outlet (sampler #2) and filter outlet (sampler #3) were measured during 13 sampling campaigns from October 2015 to May 2017..... 259

Figure 89 : Boxplots of meteorological parameters: (a) temperature, (b) rain depth, (c) solar radiation and (d) air humidity along the seasons (autumn, spring, summer, winter) for three years of monitoring (2015 to 2017) 261

Figure 90 : Plots showing (a) Catchment output volume vs Pond output volume and (b) Catchment output volume vs filter output volume along the seasons (blue=winter, green=spring, red=summer, purple=autumn) 263

Figure 91 : Plots showing (a) Catchment peak outflow vs Pond peak outflow and (b) Catchment peak outflow vs filter peak outflow along the seasons (blue=winter, green=spring, red=summer, purple=autumn)..... 263

Figure 92: Boxplots of physico-chemical parameters during dry and wet periods and along the seasons (autumn/spring, summer/winter) for three years of monitoring (2015 to 2017) in the SCW water (pond/filter). The redox potential is labelled Eh..... 266

Figure 93: Correlation matrix calculated for metal concentrations, storm event hydrology, climatic conditions in stormwater (a) and for metal concentrations, storm event hydrology, climatic conditions and physico-chemical parameters in pond outlet (b) and filter outlet (c). From red to blue: from negative to positive significant Spearman correlation coefficients (p -value<0.01)..... 273

Figure 94: Percentage of metals (Cu, Pb and Zn) sorbed by tube walls during batch experiments at 1.5 μ M monometal concentration 288

Figure 95 : Concentration of (a) Cu, (b) Pb and (c) Zn in water samples of pond and CW. Fractions “diss. + colloids<0.45 μ m” and “dissolved” refer to analysis of the water samples after filtration at 0.45 μ m and after centrifugation of the filtered samples during 2 hours, respectively. 289

Figure 96: Calculated speciation of Cu, Pb and Zn using the CHEAQS speciation code. Solutions are considered at equilibrium with atmospheric CO₂ and total concentrations of Cu, Pb and Zn equal to 2.5 μ g/l, 1 μ g/l and 200 μ g/l, respectively..... 290

FIGURE 97 : (A) METAL CONTENT (PPM) OF SAND SAMPLES COLLECTED AT DIFFERENT DEPTHS ALONG A VERTICAL SEQUENCE IN CW AND (B) CALCULATED MASS BALANCES (GAIN/LOSSES) OF METALS (INVARIANT ELEMENT: TH). CU CONTENTS ARE BELOW THE DETECTION LIMIT (5PPM 292

Figure 98: Results of sequential extraction for (a) Pb, (b) Zn, and (c) Cu performed on sand #1 (initial CW sand) and along the CW substrate depth (up to 25 cm). Mean values of the 3 replicates are presented. 295

Figure 99: pH dependence of sorption of (a) Zn, (b) Cu and (c) Pb on sand #2 during experiments at low metal concentrations ($[Cu]_{tot} = [Zn]_{tot} = [Pb]_{tot} = 0.5\mu$ M). The terms “mono” stands for single-metal experiments (Zn, Cu or Pb in experiment) and “multi” for competitive metal sorption experiments. Sand-solution contact time: 48h..... 296

Figure 100 : Calculated speciation of Cu, Pb and Zn using CHEAQS program. Solutions at equilibrium with atmospheric CO ₂ and total concentrations of Cu, Pb and Zn equal to 0.5μM.	297
Figure 101 : Influence of sand composition on (a) Cu, (b) Pb and (c) Zn sorption at total metal concentrations equal to 1.5 μM (sand #1), 0.5 μM and 5 μM (sand #2). Experimental conditions: tc=24h, sand/solution ratio = 1g.L-1.	299
Figure 102: Influence of sand-solution contact time on the sorption of (a) Cu, (b) Pb and (c) Zn as a function of pH (experimental conditions : ([Cu] _{tot} = [Zn] _{tot} = [Pb] _{tot} = 1.5μM,, sand/solution ratio = 1g.L-1, tc=1h to 13 days).	300
Figure 103 : Influence of initial Cu concentration on sorption on sand. Results are presented as (a) quantity of Cu sorbed and (b) percent of Cu sorbed on sand for two pH values (6 and 7). The ratio soil/solution is 1g/L.....	301
Figure 104 : Influence of initial Pb concentration on sorption on sand. Results are presented as (a) quantity of Pb sorbed and (b) percent of Pb sorbed on sand for two pH values (6 and 7). The ratio soil/solution is 1g/L.....	302
Figure 105 : Comparaison entre les charges théoriques et expérimentales (a) du Zn et (b) de la somme des HAP pour 9 évènements pluvieux prélevés	309
Figure 106 : Cas tests 1-1 à 1-3 (conditions aux limites de Neumann)- Distribution des pressions (gauche) et des teneurs en eau (droite). Les résultats de Pan and Wierenga (1995) (losange) sont comparés avec nos résultats (carré pour la forme en pression, triangle pour la forme mixte et croix pour la forme en teneur en eau).	311
Figure 107 : Cas tests 2-1 à 2-3 (conditions aux limites de Neumann)- Distribution des pressions (gauche) et des teneurs en eau (droite). Les résultats de Pan and Wierenga (1995) (losange) sont comparés avec nos résultats (carré pour la forme en pression, triangle pour la forme mixte et croix pour la forme en teneur en eau).	312
Figure 108 : Cas tests 4-1 à 4-3 (conditions aux limites de Neumann)- Distribution des pressions (gauche) et des teneurs en eau (droite). Les résultats de Pan and Wierenga (1995) (losange) sont comparés avec nos résultats (carré pour la forme en pression, triangle pour la forme mixte et croix pour la forme en teneur en eau).	314
Figure 109 : Analyse de la sensibilité de la pression en eau à une variation de ± 10% de K _s (∂h/(∂K _s), alpha (∂h/∂α) et n (∂h/∂n) le long du domaine pour les cas 1-1 à 1-3)	316
Figure 110 : Analyse de la sensibilité de la pression en eau à une variation de ± 10% de K _s (∂h/(∂K _s), alpha (∂h/∂α) et n (∂h/∂n) le long du domaine pour les cas 2-1 à 2-3)	317
Figure 111 : Analyse de la sensibilité de la pression en eau à une variation de ± 10% de K _s (∂h/(∂K _s), alpha (∂h/∂α) et n (∂h/∂n) le long du domaine pour les cas 3-1 à 3-3)	317
Figure 112 : Analyse de la sensibilité de la pression en eau à une variation de ± 10% de K _s (∂h/(∂K _s), alpha (∂h/∂α) et n (∂h/∂n) le long du domaine pour les cas 4-1 à 4-3)	318
Figure 113:Compâraison entre les hauteurs d'eau mesurées in situ et les hauteurs simulées pour 5 évènements pluvieux aux mois d'avril, mai, juin et juillet 2013	321
Figure 115: Comblement de la mare de sédimentation	328
Figure 116 : Colonisation végétale naturelle de la filière de traitement	330

Liste des tables

Table 1 : Liste des substances prioritaires et dangereuses prioritaires (en gras) de la directive cadre sur l'eau (Schmitt, 2014)	25
Table 2 : Valeurs des limites des classes d'état pour les paramètres physico-chimiques généraux pour les cours d'eau (*: les connaissances actuelles ne permettent pas de fixer des seuils fiables pour cette limite ; les limites de chaque classe sont prises en compte de la manière suivante :]valeur supérieure, valeur inférieure]).....	26
Table 3: Normes de qualité environnementales des substances prioritaires et autres substances déterminant l'état chimique (en gras : les substances prioritaires)	28
Table 4: Projets et programmes de recherche français sur la pollution des rejets de temps de pluie stricts (d'après Sebastian, 2013)	35
Table 5 : Caractéristiques des bassins versants des études utilisées comme référence.....	36
Table 6 : Valeurs des limites des classes d'état pour les paramètres physico-chimiques généraux pour les cours d'eau (les limites de chaque classe sont prises en compte de la manière suivante :]valeur supérieure, valeur inférieure]) (Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2016).....	39
Table 7 : Valeurs moyennes des Caractéristiques physico-chimiques des RUTP mesurées à l'exutoire de réseaux pluviaux séparatifs stricts.....	40
Table 8 : Valeurs moyennes des Concentrations en matières en suspension dans les eaux pluviales.....	41
Table 9: Limites de classes d'etat pour la pollution carbonée dans les masses d'eau (Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2016)	42
Table 10: Valeurs moyennes en concentration de pollution carbonée DANS LES EAUX PLUVIALES.....	43
Table 11 : Limites de classe d'état pour les nutriments dans les masses d'eau (MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER, 2016).....	45
Table 12: Valeurs moyennes des concentrations en nutriments dans les eaux pluviales.....	45
Table 13: Résultats des screening de micropolluants dans les eaux pluviales urbaines (ETM : élément trace métallique, HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques, COV : composé organique volatil, PBDE : polybromodiphényléthers).....	47
Table 14: Principaux effets potentiels des éléments traces métalliques sur la santé humaine, les animaux et les végétaux (Sparks, 1998)	50
Table 15 : Toxicité et labilité du chrome et du cuivre en milieu aqueux (toxicité évaluée sur des diatomées marines, AH: Acide humique),(Florence, 1986)	50
Table 16: Normes de qualité environnementales des éléments traces métalliques selon la DCE (1) et l'arrêté du 25 janvier 2010 (2) (NQE_MA : NQe moyenne annuelle, NQE-CMA: NQE maximale admissible).....	51
Table 17 : Valeurs moyennes des concentrations et fractions particulières en éléments traces métalliques dans les eaux pluviales	52
Table 18 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP prioritaires de la DCE (EPA, 1984)	55

Table 19: Normes de qualité environnementale pour les 16 hydrocarbures aromatiques polycliques concernés par la dce (RF, 2007)	56
Table 20: Concentrations médianes des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux pluviales urbaines (en ng/l)	57
Table 21 : Normes de qualité environnementale en µg/l pour les produits phytosanitaires concernés par la dce (RF, 2007)	59
Table 22 : Pesticides recherchés et Concentrations médianes dans les eaux pluviales urbaines (en µg/l).....	60
Table 23 : Propriétés physico-chimiques du 4-Nonyphénol (4-NP) et du para-tertiaire-octylphénol (OP) (INERIS, 2005b).....	61
Table 24 : Normes de qualité environnementale en µg/l des alkylphénols concernés par la DCE	62
Table 25 : Concentrations médianes en Nonylphénol (NP) et Octylphénol (OP) dans les eaux pluviales urbaines (Bressy, 2010; Zgheib, 2009)	62
Table 26 : Type de bio-essais disponibles (Mater, 2014) (Exposition aiguë : effets à court terme ; exposition chronique : effets à long terme).....	64
Table 27: Concentrations en micropolluants (µg/l) dans les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement issues de différents types de surfaces (* : Lamprea, 2009 ;** : Bressy, 2010)	66
Table 28 : Processus d'élimination des micropolluants dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales et les paramètres associés (Sebastian, 2013 d'après Scholes et al., 2005)	75
Table 29 : Spéciation des métaux dans les sédiments d'ouvrages de gestion des eaux pluviales.....	86
Table 30 : Rendements de deux filières de filtres plantés de roseaux traitant des eaux pluviales strictes (Schmitt, 2014; Terzakis et al., 2008)	94
Table 31: Etudes du colmatage des ouvrages de filtration in situ	103
Table 32 : Caractéristiques du bassin versant 1	130
Table 33: Dimensions de la mare de sédimentation du BV1	132
Table 34: Caractéristiques des matériaux des couches du filtre planté de roseaux (d_{10} : diamètre laissant passer 10% de la masse, d_{60} : diamètre laissant passer 60% de la masse).....	134
Table 35 : Programmes d'échantillonnage.....	148
Table 36: Caractéristiques des bio-essais utilisés pour l'évaluation de la toxicité générale des eaux de la filière de traitement.....	154
Table 37 : Caractéristiques des bio-essais utilisés pour l'évaluation de la génotoxicité des eaux de la filière de traitement.....	155
Table 38 : Caractéristiques des bio-essais utilisés pour l'évaluation du potentiel perturbateur endocrinien des eaux de la filière de traitement	155
Table 39: Lien entre résultats des bio-essais et le code couleur associé.....	157
Table 42 : Protocole d'extraction séquentielle pour la détermination de la répartition des métaux entre les différentes phases solides du sable du filtre planté de roseaux adaptée de (Tessier et al., 1979) et (Rauret et al., 1999).....	165

Table 43: Protocoles des expériences batch pour l'étude de l'influence des paramètres clés sur la sorption des métaux par le sable du filtre planté de roseaux. Les expériences sont menées avec un rapport solide/solution égal à 1 (sable # 1 : sable non utilisé du BV1 ; Sable # 2 : sable non utilisé du BV2)	167
Table 44 : Expériences réalisées sur le sable du filtre planté pour l'évaluation des capacités de sorption du Cu, Pb et Zn	169
Table 45 : Définitions d'un évènement pluvieux	171
Table 46: Valeurs d'évapotranspiration mesurées sur les <i>Phragmites australis</i> de la filière de traitement	175
Table 47: Concentrations en métaux et HAP moyenne, min et max émises par trois types de surface	183
Table 48 : Paramètres des sols utilisés dans les cas tests simulés par Pan and Wierenga (1995)	192
Table 49 : Conditions initiales et aux limites des cas test de simulation de Pan and Wierenga (1995)	193
Table 50: Caractéristiques hydrodynamiques d'un milieu poreux sableux (Simunek et al., 2005).....	196
Table 51 : Statistiques des 313 pluies	201
Table 52: Caractéristiques des cinq groupes de pluies du bassin versant.....	202
Table 53: Valeurs moyennes et écart-type des caractéristiques des évènements pluvieux (EP) en fonction de leur impact sur le système de traitement	203
Table 54: Caractéristiques hydrauliques du système de traitement en temps sec et en temps de pluie.....	206
Table 55: Caractéristiques hydrologiques des évènements pluvieux (EP) prélevés d'octobre 2015 à juin 2017	210
Table 56 : Valeurs minimum, moyenne, maximum et écart-type des concentrations en pollution carbonée des eaux pluviales pour les 13 campagnes de prélèvement (NB : nombre de détection)	211
Table 57 : Valeurs minimum, moyenne, maximum et écart-type des concentrations en nutriments des eaux pluviales pour les 13 campagnes de prélèvement.....	212
Table 58 : Valeurs minimum, moyenne, maximum et écart-type des concentrations en pollution carbonée en sortie de la mare et en sortie du filtre pour les 13 campagnes de prélèvement	218
Table 59 : Valeurs minimum, moyenne, maximum et écart-type des concentrations en nutriments en sortie de la mare et en sortie du filtre pour les 13 campagnes de prélèvement	218
Table 60: Efficacité de traitement en rendement massique de la mare, du filtre et de la filière complète pour la macropollution	219
Table 61: Characteristics of sampled rainfalls from October 2015 to June 2017	230
Table 62: Concentrations in µg/L of dissolved (D), particulate (P) metals and PAHs (minimum – maximum [average]) and number of detection (ND) along the SCW	231

Table 63: Removal efficiency (RE) of the SCW, the pond and the filter to remove dissolved (D), particulate (P) metals and PAHs (minimum – maximum [average]) (ND: number of detection; *: RE not calculable because of a null output volume)	232
Table 64 : Comparaison des caractéristiques des deux bassins versants.....	243
Table 65 : Comparaison des caractéristiques des deux filières de traitement.....	244
Table 66 : Comparaison des valeurs moyennes et écarts-type de concentrations en macropollution, métaux totaux et HAP dans les eaux pluviales issues du BV1 et du BV3	244
Table 67 : Comparaison des rendements massiques pour les métaux totaux des deux filières de traitement	245
Table 68 : Caractéristiques des trois campagnes de bio-essais	247
Table 69 : Hydrology of the catchment and hydraulic characteristics of the stormwater constructed wetland along seasons from 2015 to 2017 (mean values ± standard deviation).	262
Table 70: Characteristics of sampled rainfalls from October 2015 to June 2017.....	267
Table 71 : Removal efficiency (RE) of the SCW, the pond and the filter to remove dissolved (D), particulate (P) metals and PAHs (minimum – maximum [average]) (ND: number of detection; *: RE not calculable because of a null output volume)	269
Table 72 : Concentrations in µg/L of metals (Cr, Co, Cu, Pb, Zn) in stormwater (1), pond outlet (2) and filter (3) for 13 sampling sessions from 2015 to 2017 during autumn/winter and spring/summer seasons (LD: limit of detection).....	270
Table 73 : Description of the five clusters determined by an ACP followed by an HAC on the sampling storm events, their parameters characteristics (number of event, season, metal concentrations in stormwater (1), pond outlet (2) and filter outlet (3), storm event hydrology, climatic conditions and physico-chemical parameters in stormwater) in the cluster (“category”) and regarding the overall dataset (“overall”).	271
Table 74 : Particle size distribution of the CW top layer sand #1	283
Table 75: Major element composition of sand #1 and sand #2.....	283
Table 76: Trace elements composition of sand #1 and sand #2 (L.D: Limit of Detection)	284
Table 77: Sequential extraction procedure.....	285
Table 78: Conditions of batch sorption experiments.....	287
Table 79 : Type de surface du bassin versant et coefficient de ruissellement associés selon la nomenclature de (Göbel et al., 2007)	306
Table 80: Valeurs moyenne, minimum et maximum des charges en métaux, en HAP et des facteurs correctifs (FC =Volume mesuré/Volume théorique) pour les 105 évènements pluvieux	306
Table 81 : Erreurs relatives et sommes du carré des erreurs Relatives pour chaque forme de résolution de l'équation de Richards	315
Table 82 : Valeurs maximales, minimales et moyennes de la sensibilité de la pression en eau ($\partial h/\partial x$) pour une variation de ±10% de Ks, alpha et n (en bleu : surestimation de la pression ; en rose : sous-estimation de la pression).	319

Table 83 : Résultats du calage des paramètres de sol K_s , α et n dans les deux couches du filtre planté de roseaux	320
Table 84 : Rendements massiques (%) le long de la filière de traitement (Min-Max[moyenne], * : rendement non calculable)	326
Table 85 : Comparaison entre les teneurs en micropolluants des sédiments de la mare (prélèvement en avril 2017), les valeurs limites pour l'épandage des boues (RF, 1998) et les valeurs de définition de source sol (VDSS, (BRGM, 2002)	329

Introduction

Introduction

1. Contexte général de la thèse

En 2014, 3,9 milliards de personnes, i.e. 54% de la population mondiale, vivaient en zone urbaine. A l'horizon 2050, les deux tiers de la population mondiale habitera en ville d'après les prévisions de l'(UNESCO, 2015). La croissance de la population urbaine a pour conséquence l'extension de ces zones et une augmentation de leur impact sur l'environnement. En effet les villes modifient le cycle hydrologique en prélevant de grandes quantités d'eau dans les eaux de surfaces et les réserves souterraines, en augmentant les surfaces imperméables, limitant ainsi la recharge des eaux souterraines et augmentant les risques d'inondation et enfin en polluant les eaux de surfaces via les rejets d'eaux non traitées.

Les rejets pluviaux stricts contiennent de nombreux micropolluants d'origines naturelle ou anthropique (métaux lourds, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, substances médicamenteuses, alkyphénols, etc.) qui sont directement rejetés dans les eaux de surface. Les micropolluants des milieux aquatiques sont des agents chimiques issus des produits commerciaux ou industriels, composés organiques ou minéraux, susceptibles d'avoir une action toxique pour l'homme et/ou les organismes aquatiques, même à des concentrations très faibles dans l'eau (ONEMA, 2015). Afin de limiter ces rejets directs de micropolluants dans le milieu naturel, un ensemble des techniques ont été mises en place pour gérer les eaux pluviales avant leur entrée dans le réseau d'assainissement (gestion à l'amont) ou après (gestion à l'aval). Parmi ces techniques, les techniques alternatives gèrent les volumes d'eaux pluviales au niveau de la parcelle, du sous-bassin versant ou du petit bassin versant. Ce sont des ouvrages de stockage et parfois d'infiltration. Du fait de leur grande diversité ainsi que de leur rusticité, leur fonctionnement demeure non standardisé, voir mal connu. Les micropolluants sont-ils retenus par les ouvrages ? Si oui, par quels mécanismes ? L'efficacité des ouvrages est-elle constante dans le temps ? Nous nous intéresserons ici au fonctionnement d'un ouvrage de gestion à l'aval de rejets pluviaux stricts urbains, composé d'une mare de sédimentation et d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical.

L'ouvrage de traitement étudié est intégré dans un programme de restauration global de l'Ostwaldergraben, cours d'eau affluent de l'Ill s'écoulant au sud de Strasbourg (67) et fortement urbanisé depuis une trentaine d'années. L'Eurométropole de Strasbourg a entrepris son réaménagement sur un tronçon de 600m : le lit mineur du lit a été réduit pour redynamiser les écoulements, des méandres et banquettes ont été aménagées pour favoriser la mise en place de niches écologiques, ses berges ont été restaurées avec création de mares et de zones humides pour augmenter la biodiversité. L'ouvrage de traitement fait partie d'un site pilote composé de trois systèmes de traitement des rejets pluviaux stricts urbains, chacun étant à l'exutoire d'un bassin versant différent (Figure 1).

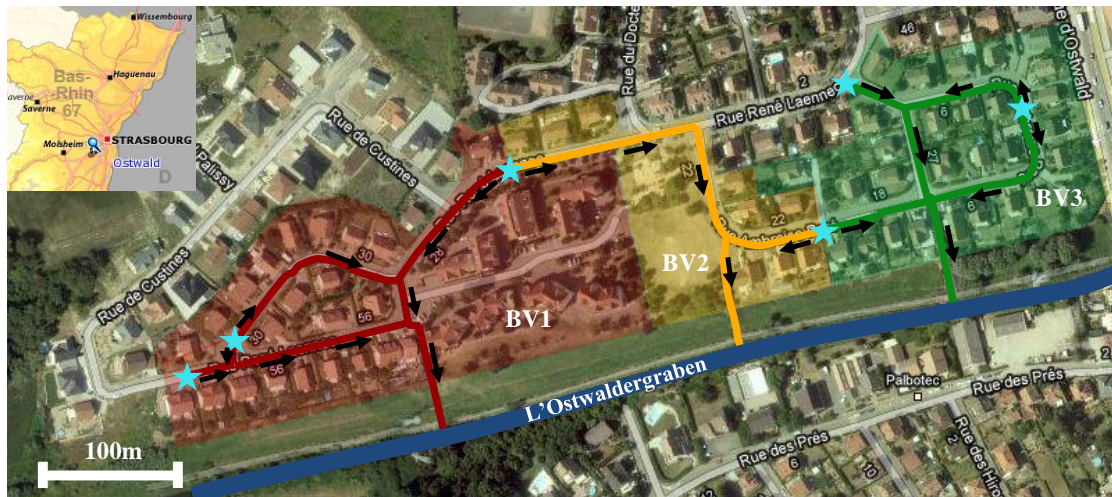


FIGURE 1 : LOCALISATION DES TROIS BASSINS VERSANTS CONCERNES PAR LE PROJET DE RESTAURATION DE L'OSTWALDERGRABEN

2. Problématiques et organisation de la thèse

L'objectif de cette thèse est d'améliorer les connaissances sur le fonctionnement d'une technique alternative de type mare de sédimentation/filtre planté de roseaux pour le traitement des micropolluants contenus dans les rejets pluviaux stricts :

- **Dans quelle mesure les rejets pluviaux stricts sont-ils pollués ?**
- **Quel est l'impact des variations saisonnières sur les fonctionnements hydraulique, physico-chimique et sur l'efficacité de traitement de la filière ?**
- **Quel est le devenir d'une pollution cumulative piégée au sein de la filière de traitement sur le long terme?**
- **Peut-on prévoir les flux volumiques et de micropolluants en sortie du bassin versant?**

Afin de répondre à ces différentes problématiques, une analyse multi-échelle est mise en place. L'étude à l'échelle du bassin versant et de la filière de traitement permettra de rendre compte du niveau de pollution des rejets pluviaux et de l'efficacité de traitement de la filière. Cette étude sera réalisée à l'échelle de l'évènement pluvieux et à l'échelle de plusieurs années de fonctionnement du système. L'étude à l'échelle du laboratoire permettra d'explorer les mécanismes de sorption des métaux dans le filtre planté et d'évaluer ses capacités de sorption. L'étude à l'échelle des pores du filtre planté permettra d'évaluer les flux volumiques en sortie du filtre en fonction des changements de ses conditions de saturation.

Le manuscrit de thèse est organisé de la manière suivante :

La **Partie 1** (du chapitre 1 au chapitre 3) fait un état des lieux des connaissances concernant la pollution des rejets pluviaux stricts, les ouvrages de traitement et les mécanismes de

dépollution des micropolluants associés et enfin la modélisation des écoulements dans un filtre vertical planté de roseaux.

La **partie 2** (du chapitre 4 au chapitre 8) présente le site et l'ouvrage de traitement, l'instrumentation mise en place, les protocoles, les différentes méthodes de calculs et les outils statistiques utilisés au cours de cette étude.

La **partie 3** présente les résultats des trois ans de thèses :

Le **chapitre 9** s'intéresse au fonctionnement hydrologique du bassin versant et au fonctionnement hydraulique de la filière de traitement.

Le **chapitre 10** présente la qualité des rejets pluviaux stricts du site, l'efficacité de traitement de la mare et du filtre planté de roseaux, l'impact des eaux le long du système sur le vivant et l'impact des variations saisonnières sur le fonctionnement hydrologique, hydraulique et physico-chimique du site.

Le **chapitre 11** se focalise sur le comportement de sorption des métaux dans le filtre planté de roseaux, les risques de relargage et de saturation associés.

Le **chapitre 12** présente la modélisation des flux de micropolluants issus du bassin versant et des écoulements dans un filtre vertical planté de roseaux.

La **conclusion générale** présentera une synthèse des résultats, des recommandations générales pour l'entretien et le dimensionnement d'ouvrage de gestion aval des rejets pluviaux stricts et les perspectives scientifiques issues de ces trois ans de recherche.

3. Financements des travaux de recherche

Cette thèse réalisée au sein de l'École Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement et du laboratoire ICUBE a été financée de façon substantielle par une convention de recherche entre l'ENGEES et l'Eurométropole de Strasbourg (EMS), par le projet Lumieau-STRA (Lutte contre les micropolluants dans les eaux urbaines à Strasbourg), ainsi que par la Zone Environnementale Urbaine (ZAEU). L'objectif de l'EMS est de mieux connaître le fonctionnement de l'ouvrage afin d'optimiser son dimensionnement et d'évaluer les possibilités de construction ailleurs sur son territoire. Le projet Lumieau-STRA s'intéresse aux principales sources de micropolluants en milieu urbain (industriel, artisans, particuliers, eaux pluviales), à l'identification des micropolluants et à l'étude des démonstrateurs testées en conditions réelles.

Partie 1 - État de l'art

Chapitre 1 - Pollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie : source, transport et impact sur le milieu naturel

1. Pollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie : source, transport et impact sur le milieu naturel	21
1.1. Définition des Rejets Urbains de Temps de Pluie.....	21
1.2. Contexte réglementaire et normes de rejets associés.....	21
1.1.1. Réglementation européenne	21
1.1.2. La réglementation française.....	23
1.1.3. Evolution des listes de substances prioritaires	25
1.1.4. Classes d'état et Normes de qualité environnementales	25
1.1.5. Que retenir sur la réglementation de la qualité des eaux pluviales ?	25
1.3. Impact des eaux pluviales sur le milieu naturel	31
1.3.1. Détérioration de la qualité chimique de l'eau	31
1.3.2. Modification du régime hydraulique et atteinte à l'état morphologique du cours d'eau.....	32
1.3.3. Pollution visuelle	32
1.3.4. Que retenir sur les impacts des RUTP ?	33
1.4. La qualité des RUTP : sources, contributions et transfert des polluants	34
1.4.1. Principaux projets et études nationales concernant la qualité des RUTP	34
1.4.2. Qualité des RUTP	37
1.4.3. Evaluation de l'écotoxicité des eaux pluviales à l'aide des bio-essais.....	62
1.4.4. Voies de contamination en micropolluants des RUTP.....	64
1.4.5. Variabilité intra et inter-événementielle des concentrations en polluants dans les RUTP	66
1.4.6. Que retenir sur la qualité des RUTP ?	68

1. Pollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie : source, transport et impact sur le milieu naturel

1.1. Définition des Rejets Urbains de Temps de Pluie

Les Rejets Urbains de Temps de Pluie (RUTP) sont définis par Chocat et al. (2007) comme « l'ensemble des eaux rejetées par les installations d'épuration (mélange d'eaux usées et d'eaux pluviales traitées), par les déversoirs d'orage (mélange non traité), ainsi que par les exutoires pluviaux (eaux pluviales généralement non traitées), pendant un événement pluvieux et la période de temps qui lui succède, le système d'assainissement n'ayant pas encore retrouvé un fonctionnement nominal de temps sec. » Les RUTP ont longtemps été considérés comme peu impactant et étaient directement rejetés dans le milieu naturel sans traitement au préalable. Afin de limiter la surcharge des réseaux d'assainissement en cas de fortes pluies, les systèmes d'assainissement séparatifs sont apparus en France dans les années 70. Les eaux usées sont acheminées vers une station de traitement alors que les eaux pluviales sont déversées directement dans le milieu naturel, dans la plupart des cas. Or les RUTP sont pollués, comme l'a démontré Durand-Claye dès 1888 au Congrès International d'Hygiène de Vienne (Desbordes and Hémain, 1990). Depuis la fin des années 60 aux Etats-Unis et les années 80 en France, de nombreuses études ont appuyé ce constat (Desbordes et al., 1994), ce qui a conduit en Europe et en France à la mise en place d'un contexte réglementaire spécifique pour limiter, entre autre, l'impact des eaux pluviales sur le milieu récepteur.

1.2. Contexte réglementaire et normes de rejets associés

1.2.1. Réglementation européenne

En Europe, la protection des milieux aquatiques continentaux est une préoccupation depuis les années 70. La première directive cadre européenne visant à protéger les milieux aquatiques contre les rejets de substances dangereuses date de 1976. De nombreuses directives ont ensuite été publiées, dans le but de protéger les milieux naturels.

La première directive européenne ayant pour objectif la protection des milieux naturels est la **Directive 76/464/CEE** (CE, 1976). Elle concerne « la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique ». Cette directive met en place une réglementation générale pour les rejets en milieu aquatique qui concerne deux types de substances dangereuses: celles dont la pollution doit être éliminée (liste I) et celles dont la pollution doit être réduite (liste II). Le terme micropolluant n'est pas encore évoqué, bien que les substances dangereuses concernées soient des métaux ou des biocides. Le terme pollution y est défini comme « le rejet de substances ou d'énergie effectué par l'homme dans le milieu aquatique, directement ou indirectement, et ayant des conséquences de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources vivantes et au système écologique aquatique, à porter atteinte aux agréments ou à gêner d'autres utilisations légitimes des eaux ».

Deux directives majeures ont été adoptées en 1991. La **Directive 91/271/CEE** (CE, 1991), ou Directive « ERU », est relative au traitement des eaux urbaines résiduaires . Elle impose la collecte et le traitement des eaux usées, et donne des niveaux de traitement en fonction de la taille des agglomérations d'assainissement et de la sensibilité du milieu récepteur. La **Directive 91/676/CEE** (CE, 1991b), ou Directive « Nitrates », concerne la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles. Elle vise à protéger les eaux souterraines et superficielles contre la pression agricole à travers un guide de bonnes pratiques.

La **Directive 2000/60/CEE** (CE, 2000), appelée Directive-Cadre sur l'Eau (DCE), établit un cadre pour une politique communautaire européenne dans le domaine de l'eau. L'objectif principal de la DCE est la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles. Des sous-objectifs ont été définis :

- L'atteinte du bon état des eaux d'ici 2015 sur tout le territoire européen ;
- La non-détérioration des ressources en eau et des milieux aquatiques ;
- La réduction ou la suppression des rejets de substances dangereuses.

La qualité des eaux est le marqueur de l'atteinte de ces objectifs. Cette qualité est évaluée à l'échelle de la masse d'eau définie au niveau de chaque bassin versant. Ces masses d'eau doivent présenter un bon état écologique, chimique et quantitatif. En France en 2013, seulement 48% des masses d'eau étaient en bon état chimique mais 23% n'avaient pas atteint le bon état général (ONEMA, 2015). Le bon état de l'ensemble des masses d'eau n'a pas été atteint en 2015, première échéance de la DCE. Un nouveau plan de gestion par cycle de 6 années a été mis en place suite à ces premiers résultats (2015- 2021, 2021-2027...).. La dernière échéance pour la réalisation des objectifs est 2027.

La **Directive 2006/11/CE** (CE, 2006) est une version codifiée de la directive 76/464/CEE. Elle concerne la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans les milieux aquatiques et dresse deux listes de substances dangereuses. Les États membres doivent prendre des mesures pour éliminer la pollution des eaux par les substances de la liste I et pour réduire la pollution des eaux par les substances de la liste II.

Avec la DCE a été annoncée la mise en place de mesures complémentaires pour la protection des milieux naturels. Différentes directives filles ont été adoptées dont la **directive 2008/105/CE** (CE, 2008) établissant des normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau. Cette directive modifie la DCE et présente la liste de 33 substances prioritaires et substances prioritaires dangereuses et les NQE correspondantes.

La dernière directive en date est la **Directive 2013/39/UE** (CE, 2013) qui modifie les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE. Elle concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau et introduit 12 nouvelles substances, complétant ainsi la liste de 33 substances prioritaires pour lesquelles les Etats membres doivent respecter des NQE.

1.2.2. La réglementation française

La politique actuelle de l'eau en France repose sur la **loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964** relative au régime et à la répartition des eaux, et à la lutte contre leur pollution (RF, 1964). Cette première loi a conduit à une gestion de l'eau décentralisée par bassin versant hydrographique. Six Agences de l'Eau (organes exécutifs) et six Comités de Bassin (organes consultatifs) ont été créés. Cette loi a aussi instauré le principe « pollueur-payeur » visant à préserver la qualité de l'eau.

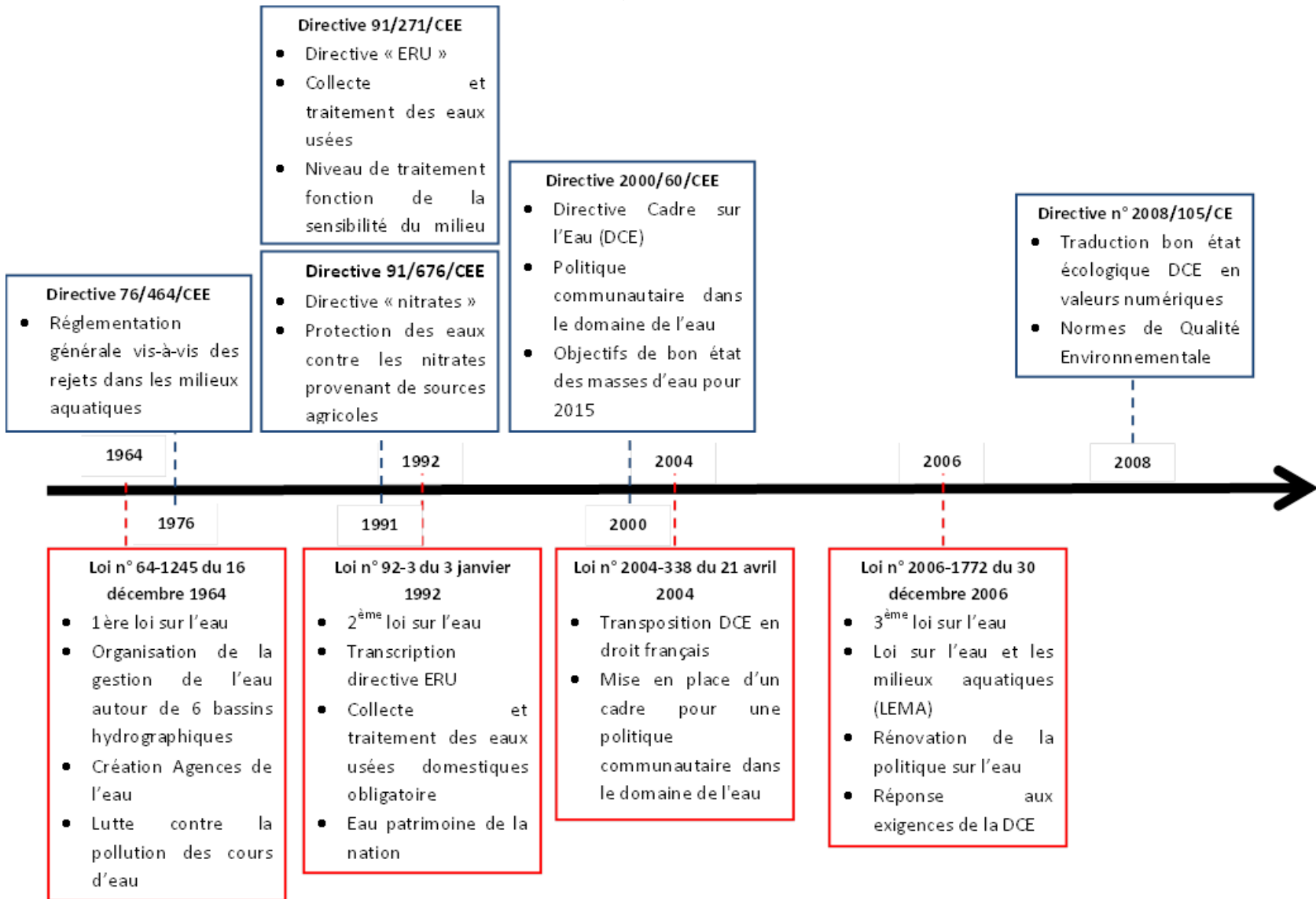
La **loi n° 92-3 du 3 janvier 1992**, dite « loi sur l'eau » (RF, 1992), reconnaît l'eau comme un « patrimoine commun de la Nation ». Elle propose une gestion globale de l'eau sous toutes ses formes (superficielle, souterraine, marine) et la préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides. Cette gestion intégrée se traduit par la mise en place de Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) pour les bassins versants, et de Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) pour les sous-bassins.

La **loi n° 2004-338 du 21 avril 2004** (RF, 2004) transpose la DCE en droit français via la modification du code de l'Environnement.

La **loi n° 2006-1772 du 20 décembre 2006** sur l'eau et les milieux aquatiques, dite « LEMA », est la dernière loi sur l'eau en France (RF, 2006). Elle rénove l'ensemble de la politique de l'eau afin d'atteindre les objectifs de la DCE, d'améliorer les conditions d'accès à l'eau et d'apporter une transparence au fonctionnement du service public de l'eau. De plus, cette loi reconnaît le droit à l'eau pour tous, réforme le système de financement des Agences de l'Eau et permet la création de l'ONEMA (Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques) aujourd'hui Agence Française de la Biodiversité (AFB).

La Figure 2 résume les principaux textes réglementaires européens et français concernant la protection des milieux naturels.

FIGURE 2 : DATES CLES DES REGLEMENTATIONS EUROPEENNES ET FRANÇAISE POUR LA PROTECTION DU MILIEU NATUREL



1.2.3. Evolution des listes de substances prioritaires

L'élaboration de listes de substances prioritaires (dont les rejets doivent être limités) et dangereuses prioritaires (dont les rejets doivent être supprimés) date de 1976. Les listes I et II de la directive 76/464/CEE comportaient déjà respectivement 17 et 11 substances ou groupes de substances prioritaires à surveiller. La DCE a complété ces deux listes au regard de l'évaluation de 820 000 données de surveillance de l'eau et de sédiments fournies par les états membres (Zgheib, 2009). La DCE fournit une liste de 33 substances prioritaires comprenant 10 pesticides, 4 métaux et 22 substances organiques diverses, dont 11 sont classées dangereuses prioritaires (Table 1).

TABLE 1 : LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES ET DANGEREUSES PRIORITAIRES (EN GRAS) DE LA DIRECTIVE CADRE SUR L'EAU (SCHMITT, 2014)

22 substances organiques	10 pesticides	4 métaux
Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés	Aclonifène	Cadmium et ses composés
Anthracène	Alachlore	Mercurure et ses composés
Benzène	Atrazine	Nickel et ses composés
Chloroalcanes	Bifénox	Plomb et ses composés
Composés du Tributylétain (TBT)	Chlorfenvinphos	
Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)	Chlorpyrifos	
1,2-dichloroéthane	Cybutryne	
Dichlorométhane	Cyperméthrine	
Dioxines et composés de type dioxine	Dichlorvos	
Diphényléthers bromés	Dicofol	
Fluoranthène	Diuron	
Hexabromocyclododécane	Endosulfan	
Hexachlorobenzène	Heptachlore	
Hexachlorobutadiène	Isoproturon	
Hexachlorocyclohexane	Pentachlorophénol	
Naphtalène	Quinoxifène	
Nonylphénols	Simazine	
Octylphénols	Terbutryne	
Pentachlorobenzène	Trifluraline	
Trichlorobenzène		
Trichlorométhane		

1.2.4. Classes d'état et Normes de qualité environnementales

Afin d'évaluer l'état écologique d'un cours d'eau, la DCE indique la prise en compte de cinq éléments de qualité physico-chimique généraux (Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2016):

- La température ;
- Le bilan d'oxygène ;
- La salinité ;
- L'état d'acidification ;

- La concentration en nutriments.

Ces éléments physico-chimiques sont des facteurs explicatifs des conditions biologiques des cours d'eau. Les paramètres et valeurs-seuils à prendre en compte pour évaluer le bon état écologique sont présentés dans la Table 2:

TABLE 2 : VALEURS DES LIMITES DES CLASSES D'ÉTAT POUR LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES GENERAUX POUR LES COURS D'EAU (*: LES CONNAISSANCES ACTUELLES NE PERMETTENT PAS DE FIXER DES SEUILS FIABLES POUR CETTE LIMITE ; LES LIMITES DE CHAQUE CLASSE SONT PRISES EN COMPTE DE LA MANIERE SUIVANTE :]VALEUR SUPERIEURE, VALEUR INFERIEURE]) (MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER, 2016)

Paramètres par élément de qualité		Limites des classes d'état			
		Très bon/Bon	Bon/Moyen	Moyen/Médiocre	Médiocre/Mauvais
Bilan de l'oxygène					
Oxygène dissous	mgO ₂ /l	8	6	4	3
DBO ₅	mgO ₂ /l	3	6	10	25
Carbone organique dissous	mgC/l	5	7	10	15
Température					
Eaux salmonicoles		20	21,5	25	28
Eaux cyprinicoles		24	25,5	27	28
Nutriments					
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,1	0,5	1	2
Phosphore total	mg/l	0,05	0,2	0,5	1
NH ₄ ⁺	mg/l	0,1	0,5	2	5
NO ₂ ⁻	mg/l	0,1	0,3	0,5	1
NO ₃ ⁻	mg/l	10	50	*	*
Acidification					
pH minimum		6,5	6	5,5	4,5
pH maximum		8,2	9	9,5	10
Salinité					
Conductivité		*	*	*	*
Chlorures		*	*	*	*
Sulfates		*	*	*	*

En plus de fournir une liste de substances à surveiller dans les masses d'eau, la DCE a prévu de leur associer des concentrations dans les milieux naturels à ne pas dépasser, appelées Normes de Qualité Environnementales (NQE). Une NQE est définie dans la DCE comme « la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement » (CE, 2000). Les NQE ont été évaluées à partir des seuils de concentrations sans effet négatif sur les êtres vivants.

La Table 3 présente la liste des paramètres et leurs NQE associées à respecter pour atteindre le bon état chimique des eaux. Cette liste est issue de la directive 2008/105/CE (CE, 2008) modifiée par la directive 2013/39/UE (CE, 2013). Les NQE sont définies en valeur moyenne M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

annuelle (NQE_MA) et en concentration maximale admissible (NQE_CMA). Les eaux de surfaces intérieures comprennent les rivières, les lacs et les masses d'eau artificielles. Lorsque les NQE_CMA sont « sans objet », il faut considérer les NQE-MA car on considère qu'elles assurent une protection contre les pics de pollution. Les normes de la Table 3 sont relatives à la matrice eau, et s'appliquent sur l'eau brute pour les polluants synthétiques et sur l'eau filtrée (filtration à 0,45 µm) pour les polluants non synthétiques (métaux). Les NQE_MA dans l'eau relatives aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) se rapportent à la concentration en benzo(a)pyrène, car ce dernier est considéré comme un marqueur des autres HAP.

TABLE 3: NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALES DES SUBSTANCES PRIORITAIRES ET AUTRES SUBSTANCES DETERMINANT L'ETAT CHIMIQUE (EN GRAS : LES SUBSTANCES PRIORITAIRES) (CE, 2013)

Nom de la substance	NQE_MA eaux de surfaces intérieures (µg/l)	NQE_CMA eaux de surfaces intérieures (µg/l)
Polluants spécifiques synthétiques		
Alachlore	0,3	0,7
Anthracène	0,1	0,1
Atrazine	0,6	2
Benzène	10	50
Diphényléthers bromés		0,14
Tétrachlorure de carbone	12	sans objet
Chloroalcanes	0,4	1,4
Chlorfenvinphos	0,1	0,3
Chlorpyrifos (éthylchlorpyri fos)	0,03	0,1
Pesticides cyclodiènes	Σ = 0,01	sans objet
DDT total	0,025	sans objet
para-para-DDT	0,01	sans objet
1,2-dichloroéthane	10	sans objet
Dichloroéthane	20	sans objet
Di(2-ethyl hexyle)-phthalate (DEHP)	1,3	sans objet
Diuron	0,2	1,8
Endosulfan	0,005	0,01
Fluroanthène	0,0063	0,12
Hexachlorobenzène		0,05
Hexachloro- butadiène		0,6
Hexachlorocyclohexane	0,02	0,04
Isoproturon	0,3	1
Naphtalène	2	130
Nonylphénols (4-nonylphénol)	0,3	2
Octylphénols (4-(1,1',3,3'- tétraméthyl- butyl)-phénol)	0,1	sans objet
Pentachloro- benzène	0,007	sans objet
Pentachloro- phénol	0,4	1
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) *	sans objet	sans objet
Benzo(a)pyrène	1,7 × 10 ⁻⁴	0,27
Benzo(b)fluor- anthène		0,017
Benzo(k)fluor- anthène		0,017
Benzo(g,h,i)pe rylène		8,2 × 10 ⁻³
Indeno(1,2,3- cd)-pyrène		sans objet
Simazine	1	4

Tétrachloro- éthylène (7)	10	sans objet
Trichloro-ethy lène (7)	10	sans objet
Composés du tributylétain (tributylétain- cation)	0,0002	0,0015
Trichloro- benzène	0,4	sans objet
Trichloro- méthane	2,5	sans objet
Trifluraline	0,03	sans objet
Dicofol	$1,3 \times 10^{-3}$	sans objet
Acide perflu rooctane-sulfo nique et ses dérivés (per fluoro-octane sulfonate PFOS)	$6,5 \times 10^{-4}$	36
Quinoxyfène	0,15	2,7
Dioxines et composés de type dioxine		sans objet
Aclonifène	0,12	0,12
Bifénox	0,012	0,04
Cybutryne	0,0025	0,016
Cyperméthrine	8×10^{-5}	6×10^{-4}
Dichlorvos	6×10^{-4}	7×10^{-4}
Hexabromo- cyclododécane (HBCDD)	0,0016	0,5
Heptachlore et époxyde d'hep tachlore	2×10^{-7}	3×10^{-4}
Terbutryne	0,065	0,34
Polluants spécifiques non synthétiques (fraction dissoute)		
Cadmium et ses composés (suivant les classes de dureté de l'eau)	$\leq 0,08$ (classe 1) 0,08 (classe 2) 0,09 (classe 3) 0,15 (classe 4) 0,25 (classe 5)	$\leq 0,45$ (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)
Plomb et ses composés	1,2	14
Mercure et ses composés		0,07
Nickel et ses composés	4	34

1.2.5. Que retenir sur la réglementation de la qualité des eaux pluviales ?

Les textes réglementaires européens et français présentés ci-dessus concernent des masses d'eau très diverses (cours d'eau, eaux souterraines, plans d'eau artificiels, eaux marines côtières...etc.) mais les eaux pluviales n'y sont pas mentionnées spécifiquement. Il n'existe donc pas, dans la réglementation actuelle, des concentrations limites en polluants dans les eaux pluviales à surveiller et/ou respecter.

Cependant, en imposant le bon état des masses d'eau à l'échelle européenne, la DCE oblige les collectivités à prendre en compte toutes les sources de pollution potentiellement dégradantes pour la qualité des milieux récepteurs. Les rejets d'eaux pluviales font parties de ces sources potentielles, et il convient de diminuer leurs impacts sur les milieux naturels afin de les protéger et d'atteindre les objectifs de qualité.

De plus, les eaux pluviales ne sont pas totalement oubliées par la réglementation française. En effet, l'imperméabilisation des surfaces entraîne la nécessité de collecte et de gestion des débits d'eaux pluviales, qui peuvent avoir un impact sur la qualité et l'hydraulique des milieux aquatiques récepteurs. Les rejets importants d'eaux pluviales sont soumis à une procédure d'autorisation d'après les articles L. 214-1 à L. 214-6 du code de l'environnement et leur collecte et traitement est une compétence des collectivités d'après les articles L. 640 et L. 641 du code civil.

Pour nos travaux de recherche sur les eaux pluviales, il faudra prendre en compte ce contexte réglementaire bien qu'il ne concerne pas directement ce type de masse d'eau. Les NQE nous permettront d'évaluer l'impact potentiel des eaux pluviales et des systèmes de traitement sur le milieu naturel.

1.3. Impact des eaux pluviales sur le milieu naturel

En temps de pluie, les déversements d'eaux pluviales dans le milieu récepteur ont de nombreux impacts sur sa qualité. Ces impacts sont (Chocat et al., 2007; Krejci et al., 2005) :

- Une détérioration de la qualité chimique de l'eau ;
- Une modification du régime hydraulique et une atteinte à l'état morphologique naturel du cours d'eau ;
- Une pollution visuelle.

Ces impacts peuvent se cumuler et leurs effets être différés dans le temps.

1.3.1. Déterioration de la qualité chimique de l'eau

Les RUTP sont souvent chargés en matière organique biodégradable. Après introduction des eaux pluviales dans le milieu aquatique, cette matière organique sera dégradée, entraînant ainsi une consommation rapide d'oxygène dissous et une sous-oxygénation brutale du milieu (pendant les périodes estivales par exemple). Cette désoxygénation peut entraîner une mortalité piscicole. Les RUTP sont aussi chargés en nutriments, provoquant ainsi une hyper-eutrophisation et une dégradation de la qualité du cours d'eau (voir §1.4.2.2.3).

De plus, les RUTP sont d'importants vecteurs de micropolluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques...) ou minéraux (éléments traces métalliques) dans les cours d'eau. Les concentrations observées sont généralement suffisamment faibles pour ne pas être toxiques individuellement mais leurs présences simultanées dans le milieu aquatique peuvent provoquer un effet « cocktail » et entraîner un risque génotoxique sur les êtres vivants (Truchot et al., 1994).

Enfin, les RUTP sont le vecteur potentiel d'une contamination bactériologique (virus, bactéries, parasites) dans les milieux aquatiques. La présence de ces organismes dans les eaux pluviales est due aux raccordements illicites d'eaux usées sur le réseau séparatif pluvial et aux déjections animales drainées par ruissellement. Cette contamination est un risque pour la santé humaine (par contact ou ingestion des organismes) dans les zones de baignade pour les pays développés et lors de la consommation de cette eau contaminée dans les pays en voie de développement.

La détérioration de la qualité chimique de l'eau est donc le résultat du cumul de différents effets des RUTP : la désoxygénation et l'hyper-eutrophisation du milieu, l'effet génotoxique des RUTP dû aux cocktails de polluants et la contamination bactériologique.

L'impact des RUTP sur la qualité chimique des cours d'eau est détaillée plus précisément au paragraphe §1.4.2.

1.3.2. Modification du régime hydraulique et atteinte à l'état morphologique du cours d'eau

Les déversements d'eaux pluviales modifient les débits du cours d'eau. En effet, l'arrivée d'eau rapide dans le cours d'eau va augmenter les débits nominaux et de pointe lors de crue. Les conséquences de cette modification du régime hydraulique sont une transformation de la morphologie du cours d'eau : accélération de l'érosion des berges et du fond du cours d'eau et incision du lit (enfouissement). De plus, les eaux pluviales étant souvent chargées en matières en suspension, une augmentation des dépôts solides dans le lit du cours d'eau peut être observée. Les conséquences sont nombreuses, telles que l'envasement de la rivière, le colmatage du lit et donc la limitation des échanges entre le cours d'eau et sa nappe d'accompagnement. Cette modification de l'état morphologique du cours d'eau entraîne un appauvrissement des habitats pour la biocénose et une gêne pour les usagers de l'eau (baignade, pêche, etc.).

1.3.3. Pollution visuelle

Les RUTP drainent de nombreux déchets solides en ruisselant sur les surfaces urbaines (mégots, papiers, canettes, bouteilles d'eau, etc.). S'il n'existe pas de dégrilleur en amont de l'exutoire, ces déchets solides sont rejetés dans le cours d'eau et provoquent une pollution visuelle. Bien que l'impact de cette pollution sur la qualité des écosystèmes soit limité, elle dégrade la perception qu'ont les riverains et autres usagers du cours d'eau. Il sera alors plus facilement altéré car supposé déjà pollué par les usagers.

1.3.4. Que retenir sur les impacts des RUTP ?

Les impacts des RUTP sur les milieux aquatiques sont cumulatifs. A l'échelle d'un seul évènement pluvieux, les impacts causés par la masse de polluants déversée, l'augmentation du débit ou encore l'apport en flottant sont négligeables et ne modifient pas immédiatement la qualité générale du cours d'eau. C'est la répétition des RUTP qui aura un effet négatif sur les milieux aquatiques.

De plus, ces impacts ont un effet différé. Par exemple, les micropolluants (HAP, métaux, pesticides) sont principalement fixés sur les matières en suspension (MES) des RUTP. Les MES vont se déposer au fond du cours d'eau et s'accumuler au fil des événements pluvieux. Ces dépôts constituent alors un stockage à long terme de micropolluants dans le milieu aquatique. Ces différents types d'effets sont présentés dans la Figure 3.

Il est donc important d'étudier l'impact des RUTP sur des échelles de temps longues (saison, années), comme par exemple les masses annuelles de polluant.

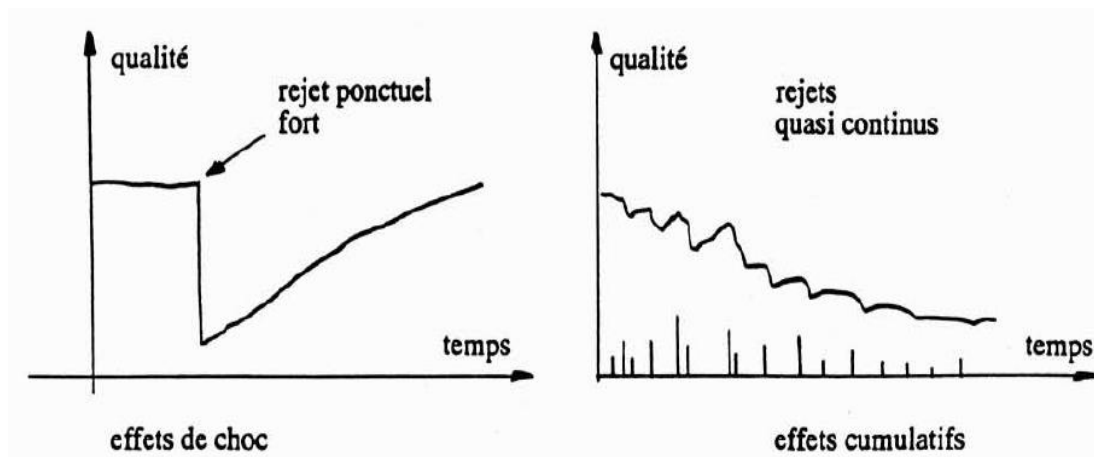


FIGURE 3 : DIFFERENTS TYPES D'EFFETS DES REJETS URBAINS DE TEMPS DE PLUIE SUR LES MILIEUX AQUATIQUES (WOLFF, 1991)

Nos travaux de recherche devront se positionner à différentes échelles de temps afin de prendre en compte l'ensemble des impacts potentiels des eaux pluviales : échelle de l'évènement pluvieux, échelle de la saison et échelle de l'année.

1.4. La qualité des RUTP : sources, contributions et transfert des polluants

1.4.1. Principaux projets et études nationales concernant la qualité des RUTP

Depuis les années 80 à nos jours, de nombreuses études ont porté sur la pollution des RUTP en France. Dans les années 90, trois observatoires des polluants urbains dans les eaux pluviales ont été créés : OPUR en Ile-de-France, OTHU en région lyonnaise et ONEVU à Nantes. Ces observatoires sont constitués de bassins versants représentatifs de la situation nationale en termes de ruissellement des eaux pluviales, de contamination et de gestion des rejets. Leur étude a fait l'objet de nombreuses thèses (Becouze-Lareure, 2010; Bressy et al., 2011; Fournel, 2012; Gromaire, 1998; Sebastian, 2013; Zgheib, 2009) et leur fonctionnement est toujours étudié dans des projets nationaux (France) en cours (Matriockas, Micromegas, Roulepur, Rempar, Lumiea-stra). La description de ces projets est présentée dans la Table 4.

Ces études portent sur des types de bassins versants très diversifiés de par leur taille (moins d'un hectare à une centaine), leur occupation du sol (agricole, urbain plus ou moins dense, routier) et le type de rejet (pluviaux séparatifs ou unitaires). Afin de présenter une synthèse des études concernant la qualité des RUTP, seulement les résultats des études les plus récentes (après 2009) portant sur des bassins versants urbains avec un réseau pluvial séparatif seront présentés. Se limiter à des études postérieures à 2009 permet de s'assurer d'avoir des limites de quantification et des méthodes de prélèvements comparables. En effet, les méthodes de prélèvements utilisées après 2009 sont inspirées très fortement par le projet AMPERES en France (Choubert et al., 2009). Les caractéristiques des bassins versants de ces études sont présentées dans la Table 5.

TABLE 4: PROJETS ET PROGRAMMES DE RECHERCHE FRANÇAIS SUR LA POLLUTION DES REJETS DE TEMPS DE PLUIE STRICTS (D'APRES SEBASTIAN, 2013)

Nom	Description
OPUR	Crée en 1994, l'Observatoire des Polluants Urbains vise à étudier les sources des polluants par temps de pluie, leurs caractéristiques et leur transport en Ile-de-France. La quatrième phase d'OPUR a débuté en 2012 et s'achèvera en 2018.
OTHU	Crée en 1999, l'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine est un laboratoire sur sites d'observation des rejets urbains et de leurs impacts sur les milieux récepteurs par temps de pluie notamment, dans la région lyonnaise.
ONEVU	L'Observatoire Nantais des Environnements Urbains est dédié à l'environnement urbain et a pour objectif d'établir à partir de mesures sur le long terme des bilans de flux d'eaux, de polluants et d'énergie pour des bassins versants urbains.
INOGEV	Le projet Innovation pour une gestion durable de l'eau en ville (2010-2013) a étudié les flux de polluant sur un bassin versant séparatif urbain en considérant l'atmosphère, les surfaces et l'exutoire. L'objectif était d'aider les concepteurs et gestionnaires des collectivités à définir des stratégies efficaces de gestion des flux de polluants.
Lumieau-Stra	Le projet Lutte contre les micropolluants dans les eaux urbaines à Strasbourg (2015-2018) s'intéresse aux principales sources de micropolluants en milieu urbain : industriels, artisans, particuliers et eaux pluviales. Il a pour objectif de les caractériser et de tester des solutions en conditions réelles.
Matriochkas	Le projet Matriochkas (2015-2019) s'intéresse à la rétention des micropolluants dans les eaux pluviales et dans des ouvrages de gestion à la source. Il effectue une évaluation des performances de techniques alternatives de gestion amont des eaux pluviales et l'applique à différentes missions d'une collectivité locale à Nantes. Ce projet fait partie d'ONEVU.
Micromegas	Le projet Micromegas (2015-2019) étudie le rôle des techniques alternatives sur la gestion des micropolluants dans les rejets urbains de temps de pluie en comparant des systèmes centralisés et à la source à Lyon. Ce projet fait partie d'OTHU.
Rempar	Le projet Réseau Micropolluants du Bassin d'Arcachon (2014-2018) a pour objectifs d'identifier les sources de plusieurs familles de micropolluants dans les eaux usées, les eaux douces et marines ainsi que dans les rejets d'eaux pluviales, de proposer des traitements adéquats et d'évaluer leur efficacité.
Roulepur	Le projet ROULEPUR (2014-2018) étudie des solutions innovantes pour une maîtrise à la source de la contamination en micropolluants des eaux de ruissellement des voiries et parkings urbains en Ile-de-France. Il fait partie d'OPUR.

TABLE 5 : CARACTERISTIQUES DES BASSINS VERSANTS DES ETUDES UTILISEES COMME REFERENCE

Nom du bassin versant	Localisation	Surface (ha)	Coefficient d'imperméabilisation	Type de réseau	Type d'urbanisation	Compartiment étudié		Référence
Sucy-en-Brie	Val-de-Marne (94)	215	0,25	Séparatif pluvial	Pavillonnaire	RUTP		(Zgheib, 2009)
Noisy-le-Grand	Seine Saint Denis (93)	230	0,65	Séparatif pluvial	Urbain dense	RUTP		(Zgheib, 2009)
ZAC Paris Rive Gauche	Paris (75)	64	0,8	Séparatif pluvial	Urbain très dense	RUTP		(Zgheib, 2009)
Bassin versant 3	Strasbourg (67)	1,79	0,3	Séparatif pluvial	Résidentiel urbain	RUTP		(Schmitt, 2014)
Pin Sec	Nantes (44)	31	0,49	Séparatif pluvial	Résidentiel	Retombées atmosphériques, ruissellement et chaussées, RUTP, milieu naturel		(Lamprea, 2009)
Gohards	Nantes (44)	178	0,38	Séparatif pluvial	urbain dense	Retombées atmosphériques, ruissellement et chaussées, RUTP, milieu naturel		(Lamprea, 2009)
Référence	Noisy-le-sec (93)	0,8	0,75	Séparatif pluvial	Pavillonnaire	Retombées atmosphériques, RUTP		(Bressy, 2010)
Nord	Noisy-le-sec (93)	1,5	0,76	Séparatif pluvial	Urbain dense	Retombées atmosphériques, RUTP		(Bressy, 2010)
Jardin	Noisy-le-sec (93)	1,9	0,35	Séparatif pluvial	Résidentiel, sans voirie	Retombées atmosphériques, RUTP		(Bressy, 2010)
Sud	Noisy-le-sec (93)	0,9	0,65	Séparatif pluvial	Urbain	Retombées atmosphériques, RUTP		(Bressy, 2010)
-	-	-	-	Séparatif pluvial	Urbain résidentiel commercial	RUTP		(Chocat et al., 2007)

1.4.2. Qualité des RUTP

La qualité des RUTP dépend des paramètres physico-chimiques et de la quantité de polluants. Ces indicateurs peuvent être classés en 9 groupes par ordre de « visibilité décroissante » (Thevenot, 1992) :

- Les solides flottants (pollution visuelle) ;
- Les matières en suspension (MES) ;
- Les matières oxydables (DCO, DBO5) ;
- Les nutriments (azote, phosphore) ;
- Les paramètres physico-chimiques (température, pH, conductivité, potentiel redox, O₂ dissous) ;
- Les micropolluants minéraux (éléments traces métalliques) ;
- Les micropolluants organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, PCB, pesticides)
- Les micro-organismes (bactéries).

Nous présenterons dans cette partie la définition de ces indicateurs, leurs caractéristiques, sources, toxicité potentielle, et leur réglementation. Les premier et dernier groupes ne seront pas présentés.

Comme indiqué en §1.1.3, il n'existe pas de réglementation pour les limites de concentration pour les polluants, les micropolluants et les paramètres physico-chimiques dans les eaux pluviales, au contraire des eaux usées. Ici seront donc présentées les limites de classes d'état valables pour les eaux de surfaces intérieures (rivières, lacs et masses d'eau artificielles). L'évaluation de la qualité des eaux pluviales se fera donc par rapport à leur impact potentiel sur les masses d'eau : un RUTP au pH très faible (pluie acide) pourra diminuer le pH et donc la qualité physico-chimique du milieu récepteur.

1.4.2.1. Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques (pH, température, oxygène dissous, conductivité, potentiel redox) permettent d'apprécier la qualité globale des RUTP et d'évaluer leur potentiel impact sur les milieux naturels.

1.4.2.1.1. Définitions

1.4.2.1.1.1. pH

Le **pH** est défini comme l'opposé du logarithme de la concentration en ion hydrogène ($pH = -\log_{10}[H^+]$). Il est influencé par les concentrations en CO₂, HCO³⁻, et CO₃²⁻ dans l'eau, mais aussi par les processus biologiques tels que la photosynthèse ou la respiration qui influent directement sur la concentration en CO₂ (Sigg et al., 2000). Le pH est un paramètre majeur : il influence le développement de nombreux (micro)organismes et catalyse toutes les réactions dans l'eau (complexation, dissolution-précipitation, oxydo-réduction et sorption).

1.4.2.1.1.2. Conductivité

La **conductivité** est la capacité d'une eau à conduire l'électricité. Elle s'exprime en $\mu\text{S}/\text{cm}$ et dépend de la concentration en ions de l'eau et de sa température. La conductivité permet de suivre les changements de composition en sels minéraux d'origine naturelle (calcium, magnésium, sodium, potassium) mais aussi en polluants. Elle permet donc d'apprécier l'ensemble des produits en solution dans l'eau et de détecter des apports inhabituels en polluants par comparaison avec la valeur habituelle.

1.4.2.1.1.3. Potentiel d'oxydo-réduction

La réaction d'oxydo-réduction est définie comme le transfert d'un électron d'un composé donneur d'électron (oxydant) vers un composé receveur d'électron (réducteur). Le **potentiel d'oxydo-réduction**, ou potentiel rédox (Eh), s'exprime en mV. Il exprime la capacité d'un composé à accepter ou donner un électron.

Le potentiel d'oxydo-réduction est utilisé pour déterminer les périodes d'aérobic (présence de dioxygène) ou d'anaérobic (absence de dioxygène) dans les systèmes. Un potentiel d'oxydo-réduction élevé traduit une forte teneur en oxygène (aérobic), à l'inverse d'un potentiel d'oxydo-réduction faible qui traduit un manque d'oxygène dans le milieu (anaérobic). Un milieu réducteur (anaérobic) sera chargé en substances nutritives, ce qui dans le cas d'une masse d'eau entraîne une qualité dégradée avec des concentrations en ammonium et en nitrites élevées (Sigg et al., 2000).

Dans les milieux naturels, le potentiel rédox est affecté par plusieurs facteurs (Reddy and D. Delaune, 2008; Roudier, 2005):

- Le renouvellement de la masse d'eau qui introduit de nouvelles concentrations en oxygène ;
- L'apport d'accepteurs d'électrons autres que l'oxygène : nitrates (NO_3^-), manganèse (Mn(IV)), sulfate (SO_4^{2-}), dioxyde de carbone (CO_2) ;
- L'apport de matière organique (donneur d'électron) ;
- La température ;
- Le pH.

1.4.2.1.1.4. Oxygène dissous

La concentration en **oxygène dissous** dans l'eau, exprimée en mg/l, est un très bon indicateur de la qualité des masses d'eau. En effet, l' O_2 dissous est indispensable pour la respiration des êtres vivants aérobies mais aussi pour l'oxydation de la matière organique présente dans l'eau. Ce paramètre est dépendant de la température: l'augmentation de la température de l'eau entraîne une diminution de la quantité d'oxygène dissous (Figure 4).

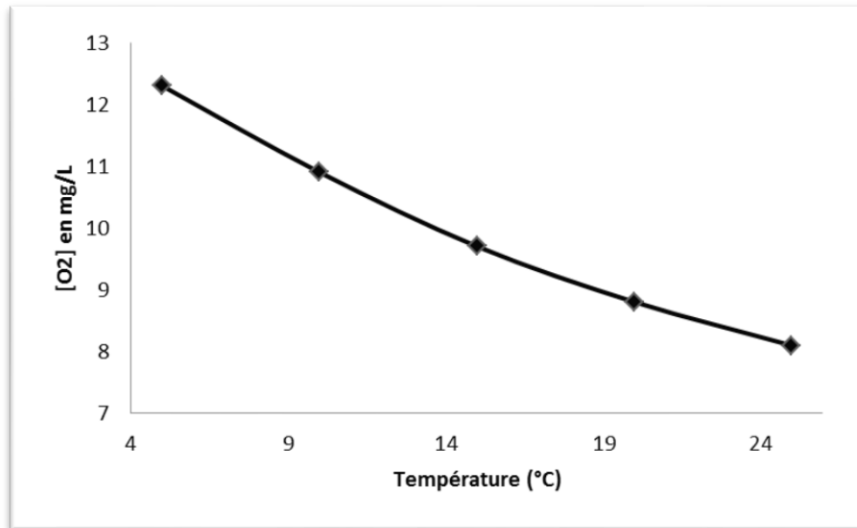


FIGURE 4: SATURATION DE L'OXYGENE DANS L'EAU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
L'oxygénation des masses d'eau se produit lors du contact de leur surface avec l'atmosphère et est favorisée par les turbulences et remous. Leur désoxygénation est le résultat de la consommation de O₂ par les végétaux la nuit alors que leur oxygénation a lieu le jour lors de la photosynthèse des végétaux chlorophylliens.

1.4.2.1.2. Réglementation

Pour être classée au minimum en bon état, une masse d'eau doit présenter une concentration en O₂ dissous supérieure à 6mg/l et un pH compris entre 6 et 9 (Table 6). Les températures doivent être à minima inférieures à 21,5°C (eaux salmonicoles) ou 25,5°C (eaux cyprinicoles).

L'état des connaissances actuelles ne permet pas de donner de valeurs de limite de classes d'état pour la conductivité et le potentiel d'oxydo-réduction (Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2016).

TABLE 6 : VALEURS DES LIMITES DES CLASSES D'ETAT POUR LES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES GENERAUX POUR LES COURS D'EAU (LES LIMITES DE CHAQUE CLASSE SONT PRISES EN COMPTE DE LA MANIERE SUIVANTE :]VALEUR SUPERIEURE, VALEUR INFERIEURE]) (MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER, 2016)

Paramètres par élément de qualité	Limites des classes d'état			
	Très bon/Bon	Bon/Moyen	Moyen/Médiocre	Médiocre /Mauvais
Oxygène dissous mgO ₂ /l	8	6	4	3
Température eaux salmonicoles °C	20	21,5	25	28
Température eaux cyprinicoles °C	24	25,5	27	28
pH minimum	6,5	6	5,5	4,5
pH maximum	8,2	9	9,5	10

1.4.2.1.3. Valeurs dans les RUTP

Les données concernant les paramètres physico-chimiques dans les eaux pluviales sont peu disponibles. A notre connaissance, seulement deux études ont mesuré le pH et la conductivité des RUTP lors des prélèvements (Lamprea, 2009; Zgheib, 2009). Ces valeurs sont présentées dans la Table 7.

D'après Chocat et al. (2007), les pH dans les eaux pluviales sont stables et proches de la neutralité. Les eaux pluviales issues des toitures peuvent présenter un pH faible, pouvant atteindre 4, mais les eaux de ruissellement prennent un pH compris entre 7 et 8.

Les eaux pluviales des études de Lamprea (2009) et Zgheib (2009) sont caractérisées par un pH légèrement acide à neutre (6,6-7,42) et une conductivité très variable (145-625 μ S/cm).

TABLE 7 : VALEURS MOYENNES DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES RUTP MESUREES A L'EXUTOIRE DE RESEAUX PLUVIAUX SEPARATIFS STRICTS

Bassin versant	Référence	pH	Conductivité (μ S/cm)
Sucy-en-Brie	Zgheib, 2009	7,42	293
Noisy-le-Grand	Zgheib, 2009	7,21	547
ZAC Paris Rive Gauche	Zgheib, 2009	7,6	625
Pin Sec	Lamprea, 2009	6,6	145
Gohards	Lamprea, 2009	6,6	146

1.4.2.2. *Macropollution*

1.4.2.2.1. Matière en suspension

1.4.2.2.1.1. *Définition, sources potentielles et impact*

Les **Matières En Suspension** (MES) sont des particules fines minérales ou organiques en suspension dans l'eau (sable, argile, produits organiques, micro-organismes). Elles proviennent en général de sources naturelles, d'effluents domestiques lors de mauvais branchements sur le réseau pluvial, du ruissellement sur des terres agricoles ou des jardins et de retombées atmosphériques.

Les impacts des MES sur la qualité des eaux sont nombreux. En effet, les MES peuvent :

- Véhiculer une part importante des polluants (métaux lourds et hydrocarbures) ;
- Décanter et former des sédiments (colmatage, comblement de milieux naturels, réserve de pollution potentielle) ;
- Empêcher la photosynthèse en formant un écran à la surface de l'eau (limitation de la pénétration de la lumière).

Il n'existe pas de réglementation pour les concentrations en MES dans les masses d'eau.

1.4.2.2.1.2. *Concentrations dans les RUTP*

Les concentrations moyennes par évènement pluvieux en MES dans les RUTP varient de 23 à 190 mg/l (Table 8). Ces concentrations peuvent être jusqu'à 3 fois supérieures à la

concentration en MES maximale admissible en sortie de station d'épuration (35mg/l pour une station de plus de 2000 équivalents habitants¹).

TABLE 8 : VALEURS MOYENNES DES CONCENTRATIONS EN MATIERES EN SUSPENSION DANS LES EAUX PLUVIALES

	Bassin versant 1	Pin Sec	Gohards	Référence	Nord	Jardin	Sud	Moyenne des 3 BV	
Référence	Schmitt, 2014	Lamprea, 2009	Lamprea, 2010	Bressy, 2010	Bressy, 2010	Bressy, 2010	Bressy, 2010	Zgheib, 2012	Chocat, 2007
MES (mg/l)	78	69	75	26	29	23	27	106	190

1.4.2.2.2. Pollution organique

1.4.2.2.2.1. Définition

La pollution organique est constituée de molécules simples facilement oxydables (donc biodégradables). Ces molécules sont composées d'atomes de carbone, hydrogène, oxygène ou nitrogène.

Bilan de l'oxygène

La présence de matière organique dans l'eau est représentée par la DBO5 (Demande Biologique en Oxygène à 5 jours) et la DCO (Demande Chimique en Oxygène), exprimées en mg/l.

La **DBO5** est la quantité d'oxygène consommée pendant une période de 5 jours par les micro-organismes présents dans l'eau. Cet oxygène est utilisé par les micro-organismes pour décomposer la matière organique. La DBO5 n'est donc pas un polluant, c'est une mesure de la pollution de l'eau par la matière organique.

La **DCO** est la quantité d'oxygène consommée pour oxyder les matières oxydantes organiques ou minérales présentes dans l'eau. Contrairement à la DBO5 qui ne prend en compte que les matières organiques biodégradables, la DCO rend compte de la matière organique globale et des sels minéraux oxydables présents dans l'eau.

Le rapport DCO/DBO5 indique le niveau de biodégradabilité de l'effluent. Les eaux domestiques présentent un rapport DCO/DBO5 de 2 à 2,5 alors que les eaux pluviales, qui sont moins biodégradables, présentent un rapport DCO/DBO5 compris entre 5 et 7 (Chocat et al., 2007).

Carbone

Le **COT** est la concentration en mg/l du Carbone Organique Total présent dans l'eau sous toutes ces formes. Il est issu de substances humiques, de matériaux végétaux et animaux

¹ Equivalent habitant ou EH : Unité de mesure permettant d'évaluer la capacité d'une station d'épuration et se basant sur la quantité de pollution émise par personne et par jour. 1 équivalent habitant équivaut à 60 g de DBO5/j (CE, 1991a).

partiellement dégradés et de substances organiques d'origine anthropique. Associé à la DCO, le COT permet de suivre l'évolution de la pollution organique des milieux aquatiques.

Le **COD** est la concentration en mg/l de Carbone Organique Dissous dans l'eau.

1.4.2.2.2. Réglementation

Pour qu'une masse d'eau soit classée au minimum en bon état, sa DBO5 et sa concentration en COD doivent être inférieures à respectivement 6 et 7mg/l (Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2016).

TABLE 9: LIMITES DE CLASSES D'ETAT POUR LA POLLUTION CARBONÉE DANS LES MASSES D'EAU (MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER, 2016)

Paramètres par élément de qualité		Limites des classes d'état			
		Très bon/Bon	Bon/Moyen	Moyen/Médiocre	Médiocre/Mauvais
DBO5	mgO2/l	3	6	10	25
Carbone dissous organique	mgC/l	5	7	10	15

1.4.2.2.3. Concentrations dans les RUTP

Les valeurs de DBO5 varient entre 11 et 48mgO2/l dans les RUTP, ce qui classe les eaux pluviales en état médiocre à mauvais (Table 10). La DBO5 des RUTP dépasse aussi la concentration maximale en sortie de station d'épuration dans le cas de Chocat et al. (2007) (35 et 25mg/l pour respectivement une station de moins de 2000 EH et une station de plus de 2000 EH).

La DCO est très variable dans les RUTP : de 17 à 540mg/l (Table 10). Mais la majorité des bassins versants considérés présentent une DCO très inférieure aux exigences de rejet de station d'épuration dans le milieu naturel (200 et 125mg/l pour respectivement une station de moins de 2000 EH et une station de plus de 2000 EH)

Les valeurs de COT et de COD sont aussi très variables dans les eaux pluviales : de 5,5 à 560mg/l de COT et de 89 à 552mg/l de COD. Dans les deux études où les concentrations de COD ont été mesurées, les valeurs sont 6 à 37 fois supérieures à la limite d'état médiocre dans les masses d'eau.

TABLE 10: VALEURS MOYENNES EN CONCENTRATION DE POLLUTION CARBONÉE DANS LES EAUX PLUVIALES

	Bassin versant 1	Pin Sec	Gohards	Référence	Nord	Jardin	Sud	Moyenne des 3 BV	
Référence	Schmitt, 2014	Lampr ea, 2009	Lampr ea, 2010	Bress y, 2010	Bress y, 2010	Bress y, 2010	Bress y, 2010	Zgheib, 2012	Chocat, 2007
DBO5 (mg/l)	48	-	-	-	-	-	-	-	11
DCO (mg/l)	540	-	-	37	42	17	23	-	85
COT (mg/l)	560	9,8	5,6	10	14	5,5	6	-	-
COD (mg/l)	552	-	-	-	-	-	-	89	-

1.4.2.2.3. Nutriments

Les nutriments comprennent les différentes formes de l'azote (azote total, ammonium, ammoniac, nitrites, nitrates,) et du phosphore (phosphore total, phosphates).

1.4.2.2.3.1. Définition, sources et toxicité

Azote

L'**azote total** représente la somme de l'azote présent sous toutes ses formes. L'azote et ses composés sont très communs dans la biosphère. La plupart des végétaux et des animaux, ainsi que les matières organiques en décomposition, contiennent des composés azotés. L'azote peut se présenter sous un certain nombre de formes chimiques importantes telles que : l'azote organique, l'azote ammoniacal, les nitrates et les nitrites. Toutes ces formes se retrouvent en quantité plus ou moins importante dans les effluents industriels et municipaux ainsi que dans les eaux de ruissellement des terres agricoles (MDDELCC, 2017).

L'azote total Kjeldahl (NTK ou NK) est la somme de l'azote organique et ammoniacal contenu dans l'eau alors que l'azote global (NGL) est la somme de l'azote sous toutes ces formes (sauf gazeux) i.e. azote organique, ammoniacal, azote nitreux (nitrites/N-NO₃) et azote nitrique (nitrates/N-NO₂).

L'**ammonium** (NH₄) est le produit de la réduction de l'azote gazeux N₂ par la matière organique. Cette réaction, qui produit aussi du CO₂, est catalysée par des bactéries de type aérobies majoritairement (CPEPESC, 2004) et permet de produire une source d'azote utilisable par les plantes et les animaux. L'azote ammoniacal dans les eaux pluviales peut avoir différentes origines : de l'urée rejetée par les animaux dans les caniveaux, des retombées atmosphériques contenant de l'ammoniac volatilisé lors d'épandage agricole, du lessivage de terres agricoles ou encore d'un mauvais raccordement ou de fuites d'eaux usées

dans le système pluvial séparatif. La forme ammonium (NH_4) de l'azote ammoniacal n'est pas toxique, contrairement à la forme **ammoniacque** (NH_3) qui se forme à partir du NH_4 lorsque le pH de l'eau est supérieur à 7,5. La forme ammoniacque est gazeuse et toxique pour la vie aquatique.

L'**ion nitrate** (NO_3^-) est la principale forme d'azote inorganique trouvée dans les eaux naturelles. Il constitue le stade final de l'oxydation de l'azote. L'**ion nitrite** (NO_2^-) s'oxyde facilement en ion nitrate et, pour cette raison, se retrouve rarement en concentration importante dans les eaux naturelles.

L'ensemble du cycle de l'azote dans l'eau est présenté dans la Figure 5:

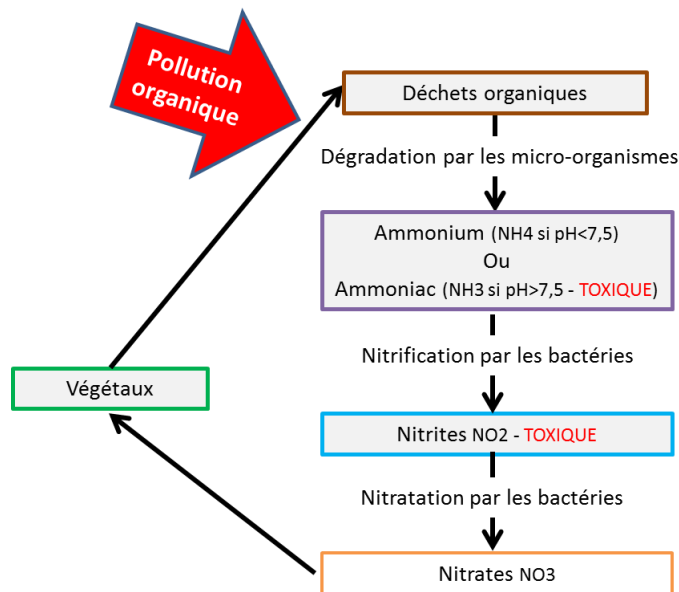


FIGURE 5: CYCLE DE L'AZOTE DANS L'EAU (D'APRES CPEPESC, 2004)

Phosphore

Le phosphore est présent dans l'eau sous deux formes :

- Le phosphore organique, résidu de matière vivante ;
- le phosphore minéral, constitué essentiellement d'orthophosphate ($\text{PO}_4^3^-$).

Il est dissous ou en suspension, mais c'est sa forme dissoute qui est directement assimilable par les algues et plantes aquatiques. Le phosphore en suspension se retrouve dans les organismes vivants comme le phytoplancton, dans les phases minérales des particules de roches et de sols, et à l'état adsorbé sur des matières particulaires minérales ou organiques.

Le phosphore présent dans les eaux de surface provient principalement des effluents urbains (polyphosphates des lessives, excréments, dégradation de la matière organique), du lessivage et du ruissellement des terres agricoles fertilisées (engrais, épandages, écoulements de purin, etc..) et des effluents de certaines industries (par exemple agro-alimentaires et papetières).

Les nitrates et les phosphates associés contribuent à l'eutrophisation des milieux naturels : l'excès de nutriments dans l'eau conduit à une prolifération excessive d'algues. Les bactéries aérobies dégradent les algues mortes et consomment l'oxygène dissous dans l'eau, ce qui entraîne une diminution de la concentration en O₂.

1.4.2.2.4. Réglementation

Les limites de classes d'état pour les nutriments dans les milieux aquatiques sont résumées dans la Table 11. Pour être classée en bon état, une masse d'eau doit présenter des concentrations en PO₄³⁻ et NH₄⁺ inférieures à 0,5mg/l, en phosphore total inférieure à 0,2mg/l, en NO₂⁻ inférieure à 0,3mg/l et en NO₃⁻ inférieure à 50mg/l.

TABLE 11 : LIMITES DE CLASSE D'ETAT POUR LES NUTRIMENTS DANS LES MASSES D'EAU (MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER, 2016)

Paramètres par élément de qualité		Limites des classes d'état			
		Très bon/Bon	Bon/Moyen	Moyen/Médiocre	Médiocre/Mauvais
PO ₄ ³⁻	mg/l	0,1	0,5	1	2
Phosphore total	mg/l	0,05	0,2	0,5	1
NH ₄ ⁺	mg/l	0,1	0,5	2	5
NO ₂ ⁻	mg/l	0,1	0,3	0,5	1
NO ₃ ⁻	mg/l	10	50	*	*

1.4.2.2.4.1. Concentrations dans les RUTP

Dans les eaux pluviales, les concentrations en NTK (azote total Kjeldahl, somme de l'azote organique et ammoniacal) et phosphore total ont été déterminées par deux études (Chocat et al., 2007; Zgheib, 2009). Les résultats sont présentés dans la Table 12.

Les concentrations en phosphore total sont supérieures à la limite d'état moyen (0,34mg/l pour Chocat) et médiocre (0,87mg/l pour Zgheib). Ces valeurs sont néanmoins inférieures aux exigences de rejet de station d'épuration dans le milieu naturel (2 et 1mg/l pour respectivement une station entre 10 000 et 100 000 EH et une station de plus de 100 000 EH). Les eaux pluviales sont donc peu chargées en phosphore.

Les concentrations en NTK sont semblables dans les deux études (2,8 et 3,2mg/l). Il n'existe pas de réglementation pour la concentration en azote total Kjeldahl.

TABLE 12: VALEURS MOYENNES DES CONCENTRATIONS EN NUTRIMENTS DANS LES EAUX PLUVIALES

Nom BV	Moyenne des 3 BV	
Référence	Zgheib, 2012	Chocat, 2007
NTK (mg/l)	2,8	3,2
Ptot (mg/l)	0,87	0,34

1.4.2.3. Micropolluants étudiés

1.4.2.3.1. Définition des micropolluants

Le terme « micropolluant » ou « substance émergente » est défini comme (MEEM, 2011) :

« Un ensemble de substances, minérales (métaux et métalloïdes) ou organiques (hydrocarbures, pesticides...) qui, même à de très faibles concentrations, de l'ordre du $\mu\text{g.l}^{-1}$ ou du ng.l^{-1} , peuvent être toxiques et engendrer des nuisances dans les milieux aquatiques. Ils sont utilisés lors de processus industriels ou entrent dans la composition de nombreux produits d'usage industriel, agricole ou domestique ».

Dans la DCE, le terme « substance dangereuse » est utilisé pour désigner les micropolluants. Les substances dangereuses sont « les substances ou groupes de substances qui sont toxiques, persistantes et bioaccumulables, et autres substances ou groupes de substances qui sont considérées, à un degré équivalent, comme sujettes à caution » (CE, 2000).

1.4.2.3.2. Présence des micropolluants dans les RUTP

La présence de micropolluants dans les RUTP est connue depuis les années 80. Les premières substances recherchées et détectées étaient les métaux, particulièrement le plomb, de par la problématique particulière des RUTP dans le contexte autoroutier. Avec le temps, les techniques de détection des micropolluants ont évolué. Cela a permis de rechercher de plus en plus de substances dans les eaux pluviales, et de découvrir la présence de nouvelles molécules (par exemple les PCB).

Deux études récentes ont effectué des screening des eaux pluviales pour retrouver respectivement 88 et 100 polluants (Sebastian, 2013; Zgheib, 2009). Les modalités et résultats de ces deux screening sont présentés dans la Table 13. Les résultats montrent que les eaux pluviales urbaines sont contaminées par un nombre important de micropolluants. Les ETM, HAP alkylphénols et pesticides sont retrouvés dans des bassins versants d'occupations variées (pavillonnaire, urbain dense et industriel).

TABLE 13: RESULTATS DES SCREENING DE MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX PLUVIALES URBAINES (ETM : ELEMENT TRACE METALLIQUE, HAP : HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES, COV : COMPOSE ORGANIQUE VOLATIL, PBDE : POLYBROMODIPHENYLEETHERS)

Étude	(Zgheib, 2009)	(Sebastian, 2013)
Type de bassin versant	Pavillonnaire, urbain dense et urbain très dense	Industriel
Nombre de micropolluants recherchés et détectés	88 recherchés dont 55 détectés	100 recherchés dont 67 détectés
Nombre de sites étudiés	3	1
Nombre de campagnes par site	4 à 5	4 à 7
Micropolluants recherchés, détectés (<i>en gras</i>) et peu détectés (<i>en italique</i>)	ETM HAP Alkylphénols Organoétains Phtalates Pesticides <i>Chlorophénols</i> <i>COV</i> <i>Chloroalcane</i> <i>PBDE</i> <i>Chlorobenzène</i>	22 ETM, 16 HAP (Dibenzo(a,h)anthracene non détecté) 7 alkylphénols Bisphénol A PBDE 45 pesticides (30 non détectés)

1.4.2.3.3. Eléments traces métalliques

1.4.2.3.3.1. Définition

Le terme « élément trace métallique » (ETM) regroupe les métaux (vanadium, chrome, manganèse, cobalt, nickel, cuivre, zinc, argent, cadmium, mercure, thallium, plomb, bismuth, étain) et les métalloïdes (arsenic, sélénium, antimoine, tellure) toxiques. Les ETM sont des éléments inorganiques naturellement présentes dans les sols et les roches. Certains ETM sont même indispensables pour le métabolisme (par exemple le cuivre et le zinc) mais leur concentration a fortement augmenté dans les milieux naturels avec l'ère industrielle. Ils ne sont ni biodégradables, ni volatils, ce qui explique leur forte accumulation dans la biosphère (Bressy, 2010). De plus, leur solubilité étant limitée et leur affinité pour les particules étant très grande, les métaux sont majoritairement retrouvés sous phase particulaire, adsorbés par les argiles ou la matière organique (Thévenot et al., 2009).

Les métaux présentés par la suite sont les métaux majoritairement détectés dans les eaux pluviales (Cd, Pb, Ni, Zn, Cu et Cr).

1.4.2.3.3.2. Sources et comportements dans les milieux naturels

Le **cadmium** (Cd) est un élément rare dans la croûte terrestre (de l'ordre de quelques mg/kg). Il est principalement utilisé pour la métallisation des surfaces, dans la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages (Martin-Garin and Simon, 2004). Dans l'eau, le cadmium est relativement

mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés, de complexes organiques ou inorganiques. Il est aussi mobile dans les sols mais a tendance à s'accumuler dans les premiers horizons du sol riches en matière organique (INERIS, 2014a). Le cadmium possède des propriétés physico-chimiques proches de celles du calcium, ce qui lui permet de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus (Martin-Garin and Simon, 2004). Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle du sol, du lessivage des retombées atmosphériques sur les sols (émissions atmosphériques issues du raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le **Plomb** (Pb) est un métal ubiquitaire présent dans les sols, l'eau et la biosphère. Les sources naturelles de plomb sont les émissions par les volcans (540 à 6000 tonnes/an) et l'érosion du sol (50 à 75mg/kg). Les principales sources anthropiques de rejet du plomb dans l'environnement sont liées à l'industrie : industrie des métaux, batteries au plomb, verreries et traitement des déchets. L'ancienne source principale de plomb était les carburants automobiles mais la vente d'essence plombée a été interdite en France en 2010 (INERIS, 2015). Les principales sources de plomb dans l'eau sont les retombées atmosphériques (émissions atmosphériques issues de l'industrie, notamment du secteur des métaux), les rejets aqueux de l'industrie des métaux, les rejets d'eaux usées domestiques et le lessivage des zones agricoles (engrais et épandage des boues).

Le **nickel** (Ni) est très répandu dans la croûte terrestre et y est présent à une concentration de 75mg/kg. Le nickel est utilisé dans de nombreux secteurs industriels : les aciers inoxydables, les alliages de nickel, le traitement de surface (nickelage), les aciers alliés, les batteries, la production de monnaie et dans l'industrie chimique comme catalyseur. Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe sous forme d'ions Ni^{2+} . Le nickel est présent dans les eaux de surface en tant que sels solubles adsorbés ou associés avec des particules argileuses, de la matière organique ou d'autres substances. Dans les sols, le nickel est adsorbé à la surface d'oxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse et à la surface de minéraux argileux (INERIS, 2014b). Le nickel présent dans les milieux aquatiques est majoritairement issu des rejets des stations de traitement des eaux urbaines résiduaires et des centrales thermiques. Les autres sources de nickel dans l'eau sont la production de fonte ou d'acier, la production industrielle de produits chimiques divers et l'élimination de déchets non dangereux.

Le **zinc** (Zn) est très présent dans l'écorce terrestre à une teneur moyenne de 80mg/kg. Le zinc est utilisé dans différents secteurs industriels : la galvanisation, le laiton, les alliages, les demi-produits, les usages chimiques. En plus de ces sources naturelles (érosion de la roche mère), le zinc est présent dans les milieux aquatiques à cause d'émissions anthropiques telles que les rejets de diverses activités industrielles, le lessivage des bâtiments et mobiliers urbains, le trafic routier, les activités agricoles (épandage de fumier) et les traitements phytosanitaires des cultures (vignes). La solubilité et la volatilité du zinc sont nulles ou

négligeables. Dans l'eau le zinc est présent sous forme dissoute, complexé sur des ligands inorganiques ou sorbé sur les matières en suspension.

Le **cuivre** (Cu) est présent dans la croûte terrestre à des teneurs variant de 40 à 70mg/kg. Le cuivre est utilisé dans de nombreux secteurs économiques tels que la production électrique et l'électronique, la construction, les transports, les équipements industriels, l'agriculture, la chimie et le textile. Dans l'eau, L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, tels les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques. Les principales sources de cuivre dans les milieux aquatiques sont le lessivage des retombées atmosphériques (issues des émissions du transport routier avec l'usure des plaquettes de freins et le transport ferroviaire avec l'usures des caténaires), les rejets des centrales thermiques de production d'électricité, les rejets de l'industrie agro-alimentaire et les rejets de STEP ne possédant pas de traitement tertiaire (INERIS, 2014c).

Le **chrome** (Cr) est très présent dans l'écorce terrestre à une teneur moyenne de 100mg/kg. Il est utilisé principalement dans le secteur de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surface et des matériaux réfractaires, dans le tannage du cuir et à la préservation du bois. Le chrome existe sous deux formes : trivalent chrome(III) ou hexavalent chrome(VI). Dans l'eau, le chrome existe dans ses deux états d'oxydation stables, chrome(III) et chrome(VI). La présence et le rapport entre ces deux formes dépendent de divers processus (réduction chimique et photochimique, précipitation/dissolution et adsorption/désorption). La fraction dissoute du chrome est généralement faible. Le chrome(VI) est rapidement réduit par les sulfures et le fer en conditions anaérobies. Le Cr(III) est généralement sous forme particulaire, adsorbé sur l'argile, les matières organiques ou les oxydes de fer. La solubilité du chrome dépend de sa spéciation : le chrome IV est très hydrosoluble par rapport au chrome III (et donc plus biodisponible et toxique). Le chrome présent dans les milieux aquatiques est issu de différentes activités anthropiques : production et transformation de métaux non ferreux, fabrication de pigment, industrie agro-alimentaire végétale, traitement de cuirs, industrie chimique, sidérurgie et revêtement de surface (INERIS, 2014d).

1.4.2.3.3. Toxicité et réglementations

Les ETM ont des effets toxiques potentiels divers sur les êtres vivants. Par exemple, le plomb cause le saturnisme chez l'homme, s'il est inhalé ou ingéré (Sparks, 1998). Certains sont aussi cancérigènes (chrome et nickel). Les effets potentiels des ETM sont résumés dans la Table 14.

TABLE 14: PRINCIPAUX EFFETS POTENTIELS DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES SUR LA SANTE HUMAINE, LES ANIMAUX ET LES VEGETAUX (SPARKS, 1998)

Elément	Effets
Cd	Hypertension, dommages sur le foie
Cr	Cancérogène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possible cancérogène
Pb	Toxique
Zn	Toxique pour les végétaux à de fortes teneurs

De plus, les effets toxiques de ces ETM varient selon leur forme ou leur spéciation. La Table 15 présente ces différences pour le chrome et le cuivre. Le chrome trivalent a une toxicité très basse sur des micro-algues car très peu biodisponible, alors que le chrome hexavalent est très toxique (labilité élevée, donc biodisponible). Quant au cuivre, il peut être toxique sous sa forme dissoute (Cu^{2+}) ou comme ion chlorure (CuCl_2) alors qu'il n'a pas d'impact sur les micro-algues quand il est complexé à la matière organique (Cu-fulvate et $\text{Cu/AH/Fe}_2\text{O}_3$).

TABLE 15 : TOXICITE ET LABILITE DU CHROME ET DU CUIVRE EN MILIEU AQUEUX (TOXICITE EVALUEE SUR DES DIATOMEES MARINES, AH: ACIDE HUMIQUE),(FLORENCE, 1986)

Espèce	Toxicité	Degré de labilité
Cr(III)	basse	inerte
Cr(VI)	élevée	labile
Cu^{2+}	élevée	labile
CuCl_2	élevée	labile
CuCO_3	basse	inerte
Cu-fulvate	basse	inerte
$\text{Cu/AH/Fe}_2\text{O}_3$	moyenne	quasi-labile

Au vu de ces effets toxiques sur les êtres vivants, une partie des ETM (Pb, Hg et Ni) font partie de la liste des substances prioritaires dangereuses de la DCE. Pour les autres ETM (Zn, As, Cu et Cr), des NQE moyennes annuelles provisoires ont été définies en France par l'arrêté du 25 janvier 2010 modifié par l'arrêté du 28 juillet 2011. Ces NQE ont un caractère provisoire car elles ne correspondent pas pleinement à la définition d'une NQE (valeur ne prenant pas en compte l'intoxication secondaire). Ces NQE sont présentées dans la Table 16.

TABLE 16: NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALES DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES SELON LA DCE (1) ET L'ARRETE DU 25 JANVIER 2010 (2) (NQE_MA : NQE MOYENNE ANNUELLE, NQE-CMA: NQE MAXIMALE ADMISSIBLE)

Nom de la substance	NQE_MA eaux de surfaces intérieures (µg/l)	NQE_CMA eaux de surfaces intérieures (µg/l)
Cadmium et ses composés ¹ (suivant les classes de dureté de l'eau)	≤ 0,08 (classe 1)	≤ 0,45 (classe 1)
	0,08 (classe 2)	0,45 (classe 2)
	0,09 (classe 3)	0,6 (classe 3)
	0,15 (classe 4)	0,9 (classe 4)
	0,25 (classe 5)	1,5 (classe 5)
Plomb et ses composés ¹	1,2	14
Mercurure et ses composés ¹		0,07
Nickel et ses composés ¹	4	34
Zinc ²	7,8	
Arsenic ²	0,83	
Cuivre ²	1	
Chrome ²	3,4	

1.4.2.3.3.4. Concentrations des ETM dans les RUTP et répartition dissous/particulaire

Les concentrations en ETM (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd et Co) ont été déterminées sur les fractions totales et particulaires dans les eaux pluviales (Table 17).

Le zinc est quantifié par les 7 études et est présent à des concentrations comprises entre 130 et 600µg/l, ce qui est 17 à 77 fois supérieur à la NQE_MA de la DCE (7,8µg/l, Table 16). Le Zn peut être majoritairement sur la fraction dissoute ou la fraction particulaire (39 à 67% de la fraction particulaire).

Le plomb est quantifié par les 3 études qui l'ont recherché dans les eaux pluviales. Ces concentrations varient entre 3 et 29µg/l, ce qui représente au maximum 20 fois la NQE_MA de la DCE (1,2µg/l, Table 16). Le Pb est majoritairement sur la fraction particulaire (95-100%) sauf pour l'étude de Schmitt (2014) où il est sous forme dissoute (87%).

Le cuivre est quantifié par les 7 études et présente des concentrations entre 7,5 et 31µg/l, ce qui représente au maximum 30 fois la NQE_MA de la DCE (1µg/l, Table 16). Le Cu est majoritairement sur la fraction particulaire (71 à 100%).

Le chrome est quantifié par les 3 études qui l'ont recherché dans les eaux pluviales. Ces concentrations sont peu variables entre les 3 études : elles varient entre 6,3 et 7,5µg/l, ce qui est 2 fois supérieur à la NQE_MA de la DCE (3,4µg/l, **Erreur ! Référence non valide pour**

un signet.) Le Cr est majoritairement sur la fraction particulaire (100%) sauf pour l'étude de Schmitt (2014) où il est sous forme dissoute (79%).

Le nickel est quantifié par les 3 études qui l'ont recherché dans les eaux pluviales. Ces concentrations sont peu variables entre les 3 études : elles varient entre 5 et 8,4µg/l, ce qui est entre 53 et 76% supérieur à la NQE_MA de la DCE (4µg/l, Table 16). Le Ni est majoritairement sur la fraction particulaire (53 à 76%) sauf pour l'étude de Schmitt (2014) où il est essentiellement sous forme dissoute (100%).

Le cadmium est quantifié par les 3 études qui l'ont recherché dans les eaux pluviales. Ces concentrations sont peu variables entre les 3 études : elles varient entre 0,3 et 0,98µg/l, ce qui représente au maximum 12 fois la NQE_MA de la DCE (0,08µg/l pour une eau peu calcaire, Table 16). Le Cd est majoritairement sur la fraction particulaire (86 à 100%) sauf pour l'étude de Schmitt (2014) où il est essentiellement sous forme dissoute (100%).

Le cobalt a été recherché dans une seule étude (Schmitt, 2014) et n'a jamais été détecté.

TABLE 17 : VALEURS MOYENNES DES CONCENTRATIONS ET FRACTIONS PARTICULAIRES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LES EAUX PLUVIALES

Nom du BV	« Bassin versant résidentiel »	« Pin Sec »	« Gohards »	« Référence »	« Nord »	« Jardin »	« Sud »
Référence	(Schmitt, 2014)	(Lamprea, 2009)	(Lamprea, 2009)	(Bressy, 2010)	(Bressy, 2010)	(Bressy, 2010)	(Bressy, 2010)
Zn Total (µg/L)	206	146	209	600	130	190	710
% Zn particulaire	67	56	39	-	-	-	-
Pb Total (µg/L)	28,9	21	14	13	9,3	2,6	2,9
% Pb particulaire	13	95	100	-	-	-	-
Cu Total (µg/L)	12,21	31	24	17	24	7,5	9,8
% Cu particulaire	96	71	92	-	-	-	-
Cr Total (µg/L)	6,4	7,5	6,3	-	-	-	-
% Cr particulaire	19	100	100	-	-	-	-
Ni Total (µg/L)	8,4	5	6,2	-	-	-	-
% Ni particulaire	0%	76	53	-	-	-	-
Cd Total (µg/L)	0,98	0,7	0,3	-	-	-	-
% Cd particulaire	0%	86	100	-	-	-	-
Co Total	<LQ	-	-	-	-	-	-
% Co particulaire	-	-	-	-	-	-	-

1.4.2.3.3.5. Conclusion des ETM dans les RUTP

Tous les ETM recherchés (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd) sont présents à des concentrations importantes dans les eaux pluviales, sauf le cobalt. Ces concentrations sont potentiellement dangereuses pour l'environnement au vu de leurs différents et nombreux effets toxiques présentés précédemment.

Les ETM peuvent être classés selon l'importance de leurs concentrations totales dans les eaux pluviales :

Zn >> Cu, Pb > Cr, Ni > Cd

De plus, les ETM sont majoritairement sous forme particulaire pour l'ensemble des études sauf pour Schmitt (2014) où les Pb, Ni, Cr et Cd sont majoritairement sous forme dissoute. Cette différence de résultats a déjà été observée dans d'autres études. Gromaire-Mertz et al. (1999) ont démontré que la répartition particulaire/dissous des ETM était variable selon le type d'occupation du bassin versant. Mis à part le plomb qui est dans tous les cas majoritairement sous forme particulaire, les Cu, Cd et Zn sont variablement sous forme dissoute ou particulaire. Dans le cas d'eaux pluviales issues de toitures, ces ETM sont majoritairement sous forme dissoute alors que dans le cas d'eaux pluviales issues de routes ou de jardin, ils sont majoritairement sous forme particulaire.

1.4.2.3.4. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

1.4.2.3.4.1. Définition

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques neutres et apolaires. Ils sont composés d'au moins deux cycles aromatiques (2 benzènes). Le naphthalène possède la composition la plus simple (2 cycles aromatiques) alors que le fluoranthène et le pyrène sont des isomères (composition identique mais structure différente). Le total de structure possible de HAP s'élève à 1896 mais seulement 130 molécules ont été identifiées à ce jour. La structure des HAP concernés par la DCE est présentée en Figure 6.

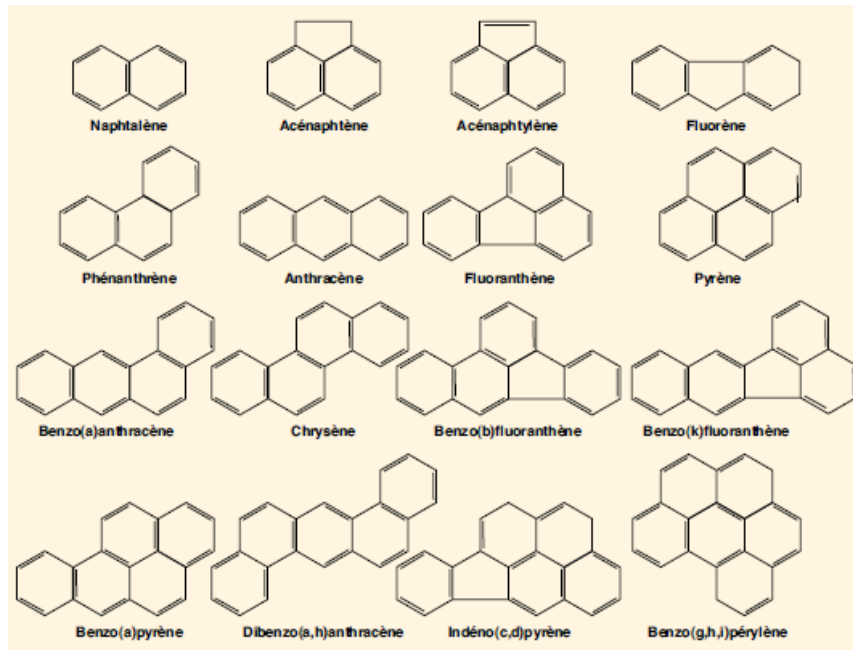


FIGURE 6 : STRUCTURES DES 16 HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES CONCERNES PAR LA DCE (CHEVREUIL ET AL., 2009)

1.4.2.3.4.2. Sources et comportements dans les milieux naturels

Les HAP ne sont pas des molécules de synthèse : leur origine est naturelle ou anthropique. Les HAP d'origine pyrolytique sont produits lors de la combustion incomplète de n'importe quelle matière organique (bois, essence, fuel ou charbon). Ils peuvent être produits dans des incinérateurs urbains ou naturellement lors de feux de forêt ou d'éruptions volcaniques (Chevreuil et al., 2009). Les HAP pétrogéniques ont pour origine l'utilisation de produits pétroliers. En effet, le pétrole contient des HAP, même avant combustion. Leur émission dans l'environnement peut donc avoir lieu au cours d'activités industrielles pétrochimiques, lors de fuite d'essence de véhicule ou d'usure de produits issus de la pétrochimie (comme les pneus).

Les HAP pyrolytiques sont émis vers l'atmosphère et peuvent rejoindre les milieux aquatiques sous forme de retombées atmosphériques alors que les HAP pétrogéniques sont émis directement vers l'eau ou les sols.

Les propriétés physico-chimiques des HAP sont présentées dans la Table 18. Les HAP ont une solubilité faible dans l'eau, de 32mg/l (naphtalène) à 10-4 mg/l (Indéno(1,2,3, cd)pyrène). Ce sont donc des molécules hydrophobes. Leurs coefficients de partage octanol-eau² et octanol-carbone organique³ élevés (respectivement 3,3 à 6,58 et 3,15 à 6,2) indiquent que

² Le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$) permet d'estimer la migration des HAP vers des lipides et donc leur potentielle accumulation dans les organismes vivants.

³ Le coefficient de partage du carbone organique ($\log K_{oc}$) indique la propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment.

les HAP ont tendance à se lier aux matrices solides (notamment les matières organiques) et à s'accumuler dans les organismes vivants (INERIS, 2005a). Les HAP sont donc peu solubles dans l'eau, peu mobiles dans les sols car facilement sorbés, et bioaccumulables.

Dans le milieu aquatique les HAP pourront donc être trouvés sous différentes formes : liés à la matière organique, piégés dans les sédiments, accumulés dans les cellules lipidiques des êtres vivants et sous forme libre dissoute. De plus, ils sont persistants dans l'environnement car difficilement dégradables avec des temps de demi-vie de 2 à 9 ans mesurés dans des sols pollués (Bressy, 2010).

TABLE 18 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES 16 HAP PRIORITAIRES DE LA DCE (EPA, 1984)

	Solubilité dans l'eau (mg/l) à 25°C	Coefficient de partage octanol-eau log K _{ow}	Coefficient de partage octanol- carbone organique log K _{oc}
Naphtalène	32	3,3	3,15
Acénaphthylène	3,93	4,07	1,4
Acénaphthène	3,42	3,98	3,66
Fluorène	1,9	6,58	6,2
Phénanthrène	1	4,45	4,15
Anthracène	0,07	4,45	4,15
Fluoranthène	0,27	4,9	4,58
Pyrène	0,16	4,88	4,58
Benzo(a)anthracène	0,0057	5,61	5,3
Chrysène	0,06	5,16	5,3
Benzo(b)fluoranthène	0,001	6,04	5,74
Benzo(k)fluoranthène	0,0008	6,06	5,74
Benzo(a)pyrène	0,0038	6,06	6,74
Dibenzo(ah)anthracène	0,0005	6,84	6,52
Benzo(ghi)pérylène	Insoluble	6,5	6,2
Indéno(1,2,3, cd) pyrène	0,0008	6,58	6,2

1.4.2.3.4.3. Toxicité et réglementations

Des données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire de nombreux effets sur la santé tels que des effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérogènes (INERIS, 2005a). De plus, le benzo(a)pyrène est l'hydrocarbure au potentiel cancérogène le plus élevé chez l'homme (EPA, 1984).

Les HAP font partis de la liste des substances dangereuses prioritaires de la DCE. Des NQE provisoires leur ont été associées afin de respecter le bon état des masses d'eau dans la circulaire du 7 mai 2007 (Table 19).

TABLE 19: NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE POUR LES 16 HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCLIQUES CONCERNES PAR LA DCE (RF, 2007)

HAP	NQE (ng/l)
Naphtalène	2400
Acénaphtène	700
Acénaphtylène	400
Fluorène	300
Phénanthrène	110
Anthracène	100
Fluoranthène	100
Pyrène	24
Benzo(a)anthracène	5
Chrysène	6
Benzo(a)Pyrène	50
Benzo(k)Fluoranthène	$\Sigma=30$
Benzo(b)Fluoranthène	
Dibenzo(a,h)anthracène	0,06
Benzo(g,h,i)Pérylène	2
Indeno(1,2,3-cd)Pyrène	

1.4.2.3.4.4. Concentrations dans les RUTP et répartition dissous/particulaire

Les 16 HAP prioritaires selon la DCE sont présents dans les eaux pluviales urbaines d'après les études de Zgheib (2009) et Lamprea (2009). Les concentrations diffèrent selon la taille et le type d'occupation du bassin versant (Table 20). Les concentrations en HAP sont les plus élevées dans les bassins versants de Sucy-en-Brie (Σ 16 HAP=1327ng/l, résidentiel, 215ha), Noisy-le-Grand (Σ 16 HAP=2922ng/l, urbain dense, 230ha) et la ZAC Paris Rive gauche (Σ 16 HAP=2090ng/l, urbain très dense, 64ha).

Les HAP les plus volatils (naphtalène, acénaphtène et acénaphtylène) sont peu ou pas quantifiés dans les eaux pluviales. Quand ils le sont, leur concentration est inférieure à la NQE (Table 20).

Les HAP posant problème dans les eaux pluviales sont les suivants : le phénanthrène (concentration jusqu'à 3 fois supérieure à la NQE), le fluoranthène (jusqu'à 4 fois supérieur à la NQE), le pyrène (6 à 20 fois supérieur à la NQE), le benzo(a)anthracène (jusqu'à 25 fois supérieur à la NQE), le chrysène (jusqu'à 49 fois supérieur à la NQE), le benzo(a)Pyrène (jusqu'à 3 fois supérieur à la NQE), les benzo(k)Fluoranthène et benzo(b)Fluoranthène (5 à 13 fois supérieurs à la NQE), le dibenzo(a,h)anthracène (133 à 867 fois supérieur à la NQE) et enfin les benzo(g,h,i)Pérylène et indeno(1,2,3-cd)Pyrène (8 à 139 fois supérieurs à la NQE).

TABLE 20: CONCENTRATIONS MEDIANES DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES EAUX PLUVIALES URBAINES (EN NG/L)

Bassin versant	Sucy-en-Brie	Noisy-le-Grand	ZAC Paris Rive Gauche	Pin Sec	Gohards
Référence	Zgheib, 2009	Zgheib, 2009	Zgheib, 2009	Lamprea, 2009	Lamprea, 2009
Naphtalène (ng/l)	72	131	120	<10	<10
Acénaphène (ng/l)	17	23	16	<2	7
Acénaphylène (ng/l)	18	76	22	-	-
Fluorène (ng/l)	25	47	34	<10	<10
Phénanthrène (ng/l)	157	339	244	<10	<10
Anthracène (ng/l)	16	43	46	<10	<10
Fluoranthène (ng/l)	96	384	320	15	131
Pyrène (ng/l)	178	486	333	11	141
Benzo(a)anthracène (ng/l)	57	127	46	6	90
Chrysène (ng/l)	89	291	102	8	107
Benzo(a)Pyrène (ng/l)	66	140	114	8	86
Benzo(k)Fluoranthène (ng/l)	51	107	88	6	55
Benzo(b)Fluoranthène (ng/l)	123	291	247	6	87
Dibenzo(a,h)anthracène (ng/l)	23	52	48	<2	8
Benzo(g,h,i)Pérylène (ng/l)	74	238	184	8	68
Indeno(1,2,3-cd)Pyrène (ng/l)	73	148	128	7	60
Σ 16 HAP (ng/l)	1327	2922	2090	104	862

Les études sont unanimes quant à la répartition dissous/particulaire des HAP. Ils sont majoritairement sur la fraction particulaire : 78% pour Zgheib (2009), 92% pour Bressy (2010) et 79 à 97% pour Bertrand-Krajewski (1993).

1.4.2.3.4.5. Conclusion des HAP dans les RUTP

Les 16 HAP définis comme prioritaires par la DCE sont présents à des concentrations plus ou moins importantes dans les eaux pluviales urbaines. 11 HAP présentent des concentrations nocives pour l'environnement (phénanthrène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)Pyrène, benzo(k)Fluoranthène, benzo(b)Fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)Pérylène et indeno(1,2,3-cd)Pyrène). Ces HAP sont essentiellement sur la phase particulaire de la pollution.

1.4.2.3.5. Pesticides

1.4.2.3.5.1. Définition

Les pesticides comprennent deux groupes de substances :

- Les produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires, définis réglementairement comme des substances utilisées « pour protéger les végétaux et produits végétaux contre les organismes nuisibles, y compris les mauvaises herbes, et pour améliorer la production agricole » (directive 91/414/CEE) ;
- Les produits biocides qui sont des substances « destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique biologique » (directive 98/8/CE).

Les pesticides sont donc des substances utilisées pour éliminer une espèce nuisible. Ils peuvent être classés selon leur mode d'action (Chevreuil et al., 2009) : insecticides, fongicides, herbicides ou selon leur appartenance à des familles chimiques (triazines, phénylurées, carbamates).

1.4.2.3.5.2. Sources potentielles et comportement dans l'environnement

L'Europe est le principal consommateur de pesticides mondial (30% du marché) et la France est le 3^{ème} consommateur mondial (Chevreuil et al., 2009). Bien que l'agriculture consomme 90% de ces pesticides, les zones urbaines sont aussi concernées par cette pollution. Les pesticides en zones urbaines peuvent être transportés des zones agricoles par voies atmosphériques mais les pratiques courantes des services techniques municipaux et des habitants des zones pavillonnaires sont susceptibles d'augmenter fortement la pollution en pesticides dans l'environnement urbain. L'utilisation des pesticides par les particuliers représente 80% du tonnage en milieux urbains, contre 11% pour les usages publics et 2% pour le traitement des voies ferrées (Sebastian, 2013). Après application, le pesticide peut emprunter plusieurs voies de transfert dans l'environnement : la volatilisation lors du traitement, l'absorption par les plantes puis par le sol, l'absorption directe par le sol puis l'infiltration vers les eaux souterraines ou le ruissellement vers les eaux de surfaces (Chevreuil et al., 2009). Dans l'atmosphère, la substance peut être dégradée et/ou transportée pour se déposer sous forme de retombées sèches ou humides.

1.4.2.3.5.3. Toxicité et réglementation

De par leurs actions insecticides, fongicides et herbicides, les pesticides ont un impact toxique sur la faune et la flore des milieux aquatiques (Blanchoud et al., 2011). L'effet des pesticides sur la santé humaine est encore mal connu et controversé. Les pesticides qui ont été reconnus cancérigènes ou mutagènes probables (pesticides organochlorés) ont été interdits et remplacés par de nouvelles substances homologuées qui ne semblent pas présenter de risque pour la santé humaine. Le problème de la toxicité des pesticides réside dans leur potentiel effet cocktail (les agriculteurs manipulent par exemple des associations de substances non diluées) et dans l'exposition à long terme.

La Table 21 présente les différentes NQE pour les pesticides concernés par la DCE.

TABLE 21 : NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE EN $\mu\text{G/L}$ POUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES CONCERNES PAR LA DCE (RF, 2007)

Nom de la substance	NQE_MA eaux de surfaces intérieures ($\mu\text{g/l}$)	NQE_CMA eaux de surfaces intérieures ($\mu\text{g/l}$)
Alachlore	0,3	0,7
Atrazine	0,6	2
Chlorfenvinphos	0,1	0,3
Chlorpyrifos (éthylchlorpyri fos)	0,03	0,1
Pesticides cyclodiènes	$\Sigma = 0,01$	sans objet
DDT total	0,025	sans objet
para-para-DDT	0,01	sans objet
Diuron	0,2	1,8
Endosulfan	0,005	0,01
Hexachlorocyclohexane	0,02	0,04
Isoproturon	0,3	1
Simazine	1	4
Composés du tributylétain (tributylétain- cation)	0,0002	0,0015
Trifluraline	0,03	sans objet
Dicofol	$1,3 \times 10^{-3}$	sans objet
Quinoxyfène	0,15	2,7
Aclonifène	0,12	0,12
Bifénox	0,012	0,04
Cybutryne	0,0025	0,016
Cyperméthrine	8×10^{-5}	6×10^{-4}
Dichlorvos	6×10^{-4}	7×10^{-4}
Heptachlore et époxyde d'heptachlore	2×10^{-7}	3×10^{-4}
Terbutryne	0,065	0,34

1.4.2.3.5.4. Concentrations dans les RUTP

Plusieurs familles de pesticides ont été recherchés dans les eaux pluviales (Lamprea, 2009; Zgheib, 2009) : 3 insecticides (aldrine, endrine, chlorfenvinphos), 6 herbicides (simazine, diuron, isoproturon, aminotriazole, glyphosate, mecoprop), 1 molluscide (métaldéhyde) et 3 produits de dégradations (déséthylatrazine, déséthylsimazine, AMPA).

Parmi ces 13 substances, 7 ont été quantifiées à des concentrations variables (Table 22):

- Le dieldrine ($0,05 \mu\text{g/l}$) est un insecticide utilisé comme alternative au DDT et interdit en France en 1972 ;

- La déséthylatrazine (0,01µg/l) est un produit de dégradation de l’atrazine, herbicide préventif utilisé dans les grandes cultures et interdit en 2002 ;
- La simazine (0,04µg/l) est un herbicide utilisé dans les vignes. Son produit de dégradation déséthylsimazine n’a pas été détecté ;
- Le diuron (0,10-0,51µg/l) est un herbicide utilisé dans les vignes, jardin, bords de route et voies ferrées. Son utilisation a été interdite en 2007 par l’Union Européenne puis de nouveau autorisée en 2008. Elle est interdite en France depuis 2003 en agriculture mais elle est toujours utilisée comme biocide pour la peinture des façades de bâtiments ;
- L’isoproturon (0,03-0,05µg/l) est un herbicide agricole ;
- Le métaldéhyde (0,09-0,22µg/l) est un biocide contre les limaces ;
- L’aminotriazole (0,08-0,84µg/l) est un herbicide ;
- Le glyphosate (0,47-6,95µg/l) est un herbicide et le principe actif du Roundup. L’AMPA (0,23-0,35µg/l) est son principal produit de dégradation.

Parmi les 3 substances concernées par la DCE (simazine, diuron et isoproturon), seulement le diuron dépasse la NQE_MA (0,2µg/l, Table 22).

TABLE 22 : PESTICIDES RECHERCHES ET CONCENTRATIONS MEDIANES DANS LES EAUX PLUVIALES URBAINES (EN µG/L)

Bassin versant	Sucy-en-Brie	Noisy-le-Grand	ZAC Paris Rive Gauche	Pin Sec	Gohards
Référence	Zgheib, 2009	Zgheib, 2009	Zgheib, 2009	Lamprea, 2009	Lamprea, 2009
Aldrine (µg/L)	-	<LD	<LD	-	-
Endrine (µg/L)	<LD	<LD	-	-	-
Dieldrine (µg/L)	0,05	<LD	-	-	-
Chlorfenvinphos (µg/L)	-	<LD	<LD	-	-
Déséthylatrazine (µg/L)	<LD	0,01	-	-	-
Déséthylsimazine (µg/L)	-	<LD	<LD	-	-
Simazine (µg/L)	0,04	<LD	<LD	-	-
Diuron (µg/L)	0,37	0,51	0,18	0,21	0,1
Isoproturon (µg/L)	0,05	0,04	0,03	-	-
Métaldéhyde (µg/L)	0,22	-	0,09	-	-
Aminotriazole (µg/L)	0,08	0,37	0,84	-	-
Glyphosate (µg/L)	6,96	1,02	0,47	3,27	2,15
AMPA (µg/l)	-	-	-	0,35	0,23
Mecoprop (µg/l)	-	-	-	<0,05	<0,06

Bien que les concentrations en pesticides soient faibles (dépassement de la NQE_MA seulement pour le diuron), il existe une grande variété de substances dans les eaux pluviales. De plus, la présence d’herbicides et d’insecticides utilisés dans les grandes cultures ou les vignes semble étonnante dans des bassins versants urbains. Certains produits interdits

depuis des années sont aussi présents dans les eaux pluviales, ce qui démontre soit une faible dégradabilité de ces substances, soit une utilisation contemporaine mais interdite.

1.4.2.3.6. Alkylphénols

1.4.2.3.6.1. Définition et comportement dans les milieux naturels

Les alkylphénols (AP) sont des composés organiques de synthèse fabriqués en grandes quantités. Ils servent d'intermédiaires dans la fabrication des agents tensioactifs, des résines phénoliques, etc. ou sont issus de la dégradation des alkylphénols polyéthoxylés (APEO) (INERIS, 2005b). Les produits de dégradation des APEO retrouvés dans l'environnement sont le 4-Nonylphénol (4-NP) et le para-tertiaire-octylphénol (OP) (Sebastian, 2013). Les nonylphénols éthoxylates (NPEO) représentent 80% des APEO produits et les octylphénols éthoxylates 20% (Bressy, 2010).

Il n'existe pas d'exemple de synthèse naturelle des AP : leur présence dans l'environnement est uniquement due à l'activité humaine.

Les AP sont des molécules organiques amphiphiles et bioaccumulables : leurs $\log K_{ow}$ varient entre 4,12 (OP) et 4,2 (4-NP) (Table 23). Cependant, ils possèdent une fonction alcool qui augmente leur affinité avec l'eau. La solubilité des AP dans l'eau est importante pour des molécules organiques (12,6mg/l pour l'OP et 5,43 pour le 4-NP). Enfin, les 4-NP sont semi-volatils (constante de Henry égale à 11,02Pa.m³/mol), ce qui permet des échanges entre l'eau et l'atmosphère (Bressy, 2010).

TABLE 23 : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU 4-NONYPHENOL (4-NP) ET DU PARATERCIAIRE-OCTYLPHENOL (OP) (INERIS, 2005B)

Propriété	4-NP	OP
Formule moléculaire	C ₁₅ H ₂₄ O	C ₁₄ H ₂₂ O
Densité	0,953	0,922
Solubilité (mg/l)	5,43	12,6
Log K _{ow}	4,2-4,48	4,12
Constante de Henry (PA.m ³ /mol)	11,02	0,70

1.4.2.3.6.2. Sources potentielles

L'une des principales sources d'alkylphénols est la biodégradation des alkylphenols éthoxylés. Les APEO sont utilisés principalement comme adjuvants et détergents dans l'industrie textile et le traitement de surface ou comme additifs de désencrage dans l'industrie papetière (INERIS, 2005b). Ils entrent aussi dans la formule d'émulsifiants, de pesticides et de peintures à l'eau. Les AP sont retrouvés en quantité importante au sein des stations de traitement des eaux mais également dans l'environnement de par leur large spectre d'utilisation et l'absence de traitement adapté dans les stations de traitement des eaux usées.

1.4.2.3.6.3. Toxicité et réglementation

Les AP sont des perturbateurs endocriniens potentiels chez l'animal et l'Homme. En effet, leur structure chimique leur permet d'entrer en compétition avec l'œstrogène sur ces sites de fixation (INERIS, 2005b). De plus, une bioconcentration des AP a été constatée au sein d'espèces aquatiques (algues, plantes aquatiques, poissons, moules).

L'évaluation de ces risques par l'Union Européenne a conduit à une interdiction d'emploi et de mise sur le marché des NP pour certains usages (CE, 2005). De plus, les NP et OP ont été classés parmi les 33 substances prioritaires de la DCE (Table 24).

TABLE 24 : NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE EN $\mu\text{G/L}$ DES ALKYLPHENOLS CONCERNES PAR LA DCE

Nom de la substance	NQE-MA eaux de surfaces intérieures ($\mu\text{g/l}$)	NQE-CA eaux de surfaces intérieures ($\mu\text{g/l}$)
Nonylphénol	0,3	2
Octylphénol	0,1	sans objet

1.4.2.3.6.4. Concentrations dans les RUTP et répartition dissous/particulaire

Les alkylphénols sont présents à des concentrations élevées dans les eaux pluviales (Table 25). De plus, les OP sont moins présents que les NP : 0,47 à 0,55 $\mu\text{g/l}$ pour les NP (jusqu'à 1,8 fois supérieur à la NQE de la DCE) et 0,036 à 0,19 pour les OP (jusqu'à 1,5 fois supérieur à la NQE de la DCE).

TABLE 25 : CONCENTRATIONS MEDIANES EN NONYLPHENOL (NP) ET OCTYLPHENOL (OP) DANS LES EAUX PLUVIALES URBAINES (BRESSY, 2010; ZGHEIB, 2009)

	Sucy-en-Brie Zgheib, 2009	Noisy-le-Grand Zgheib, 2009	ZAC Paris Rive Gauche Zgheib, 2009	Noisy-le-sec Bressy, 2010
NP ($\mu\text{g/l}$)	0,55	4,52	0,58	0,47
OP ($\mu\text{g/l}$)	0,06	0,19	0,1	0,036

Les AP sont présents majoritairement sur la phase dissoute dans les eaux pluviales : (Bressy, 2010) a montré que 27% des NP et 20% des OP étaient particulaires en Ile-de-France.

1.4.3. Evaluation de l'écotoxicité des eaux pluviales à l'aide des bio-essais

1.4.3.1. Définition

L'écotoxicologie est la science qui étudie les impacts des agents polluants sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes (Mater, 2014). Les outils développés dans le cadre de l'écotoxicologie permettent une caractérisation des dangers et des sources de pollutions (prévention sur le milieu) et de l'impact sur les milieux récepteurs. La caractérisation des effets écotoxicologiques peut être réalisée selon une approche « substances » ou une approche « bio-essais ». L'approche « substance » est l'analyse physico-chimique de la matrice (eau résiduaire, eau pluviale, sédiment, déchet, etc.) qui permet de détecter et de quantifier la présence de différents polluants. C'est l'approche classiquement utilisée dans le

cadre du rejet des eaux résiduaires et des eaux pluviales. L'approche « bio-essais » permet quant à elle de prendre en compte la matrice étudiée comme une entité globale.

Les bio-essais permettent d'évaluer la dangerosité d'un ou plusieurs polluants, d'évaluer la qualité d'un milieu et de comprendre les mécanismes d'action d'un polluant (Calow and Forbes, 2003). L'avantage de l'approche « bio-essais » par rapport à l'approche « substance » est qu'avec une analyse chimique de la matrice on connaît seulement la présence de polluants recherchés, alors que le bio-essais permet de connaître l'effet de tous les polluants présents dans l'échantillon sur les organismes vivants. Les bio-essais, bien que pratiqués en laboratoire dans des conditions expérimentales différentes de celles rencontrées dans les milieux naturels, permettent d'apporter un élément de réponse quant à savoir si une matrice a un effet négatif sur des organismes vivants dans l'environnement, au contraire des mesures physico-chimiques (Sekkat et al., 2001).

1.4.3.2. Principe des bio-essais

Les bio-essais s'appuient sur de nombreuses espèces, tant animales que végétales, ainsi que sur de nombreux critères de mesure d'effets (mortalité, inhibition de croissance, immobilisation etc.) (Mater, 2014). Un test de bio-essais consiste en l'exposition de modèles biologiques (organismes ou cellules vivantes) avec la matrice à tester (dans notre cas, les eaux de la filière de traitement) pendant un temps déterminé et des conditions expérimentales spécifiques et contrôlées (Figure 7). Le résultat est la réponse de l'organisme ou de la cellule comparée avec un échantillon de référence (mis en contact avec de l'eau pure). Il permet d'évaluer l'impact du mélange de polluant présent dans l'eau à tester sur la fonction biologique étudiée.

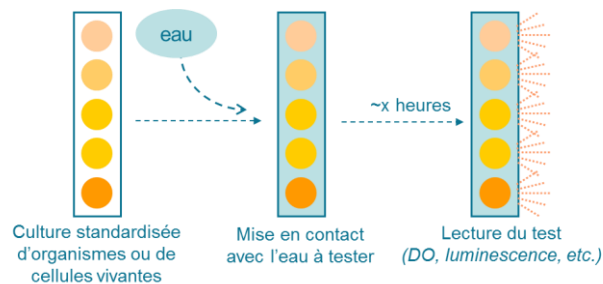


FIGURE 7 : PRINCIPE D'UN BIO-ESSAIS (TRONICO VIGICELL, 2015)

Les bio-essais présentent des limites. En effet, le choix des espèces modèles utilisées au laboratoire est particulièrement complexe pour être représentatif de la grande diversité des espèces animales et végétales dans les écosystèmes aquatiques naturels (producteurs primaires, consommateurs primaires et secondaires, décomposeurs). Puisqu'il n'est pas envisageable de réaliser des expérimentations sur l'ensemble des espèces, le choix des espèces étudiées est un compromis entre représentativité et faisabilité. De plus, de multiples facteurs influent sur la sensibilité des organismes vivants tels que, la composition du milieu d'essai, le rapport biomasse-volume, les conditions de température et

d'éclairement et les conditions d'exposition des organismes (condition de réalisation de l'essai, mode de préparation de l'échantillon) (Mater, 2014)..

1.4.3.3. Types de bio-essais disponibles

Les bio-essais sont désormais des tests normalisés, mais de nouveaux tests sont développés régulièrement pour les besoins de la recherche. Parmi ceux normalisés, ils en existent de différentes sortes (Table 26). Les modèles biologiques sont nombreux : des invertébrés (daphnés), des bactéries, des algues ou des végétaux. L'exposition peut être aiguë (effet à court terme de la matrice) ou chronique (effets à long terme). Le résultat du test peut être une inhibition à la mobilité (invertébrés), de la luminescence (bactéries) ou de la croissance de la population (algues, végétaux).

TABLE 26 : TYPE DE BIO-ESSAIS DISPONIBLES (MATER, 2014) (EXPOSITION AIGÛE : EFFETS A COURT TERME ; EXPOSITION CHRONIQUE : EFFETS A LONG TERME ; CP : CONSOMMATEUR PRIMAIRE; D: DECOMPOSEUR; PP: PRODUCTEUR PRIMARE)

Organisme	Niveau trophique	Type d'exposition	Durée d'exposition	Critère d'effet	Norme
<i>Daphnia magna</i> (invertébré)	CP	aiguë	24 et 48h	inhibition de la mobilité	NF EN ISO 6341 (T90-301)
<i>Vibrio fischeri</i> * (bactérie)	D	aiguë	15 et 30 min	inhibition de la luminescence	ISO 11348-3
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> * (algue)	PP	chronique	72h	inhibition de la croissance de la population	NF EN ISO 8662 (T90-304)
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (invertébré)	CP	aiguë	24 et 48h	inhibition de la mobilité	NF EN ISO 6341 et ISO 20665
<i>Brachionus calyciflorus</i> (rotifère)	CP	chronique	48h	inhibition de la reproduction	PR NF ISO 20666
<i>Lemna minor</i> * (végétal supérieur)	PP	chronique	7j	inhibition de la croissance de la population	ISO 20079

1.4.4. Voies de contamination en micropolluants des RUTP

Les micropolluants présentent différentes voies d'introduction dans les RUTP : lors des retombées sèches sur les surfaces urbaines en temps sec, par lessivage de l'atmosphère (formation des gouttes de pluies) et enfin lors du lessivage et/ou érosion des surfaces urbaines. La Figure 8 résume l'ensemble de ces phénomènes.

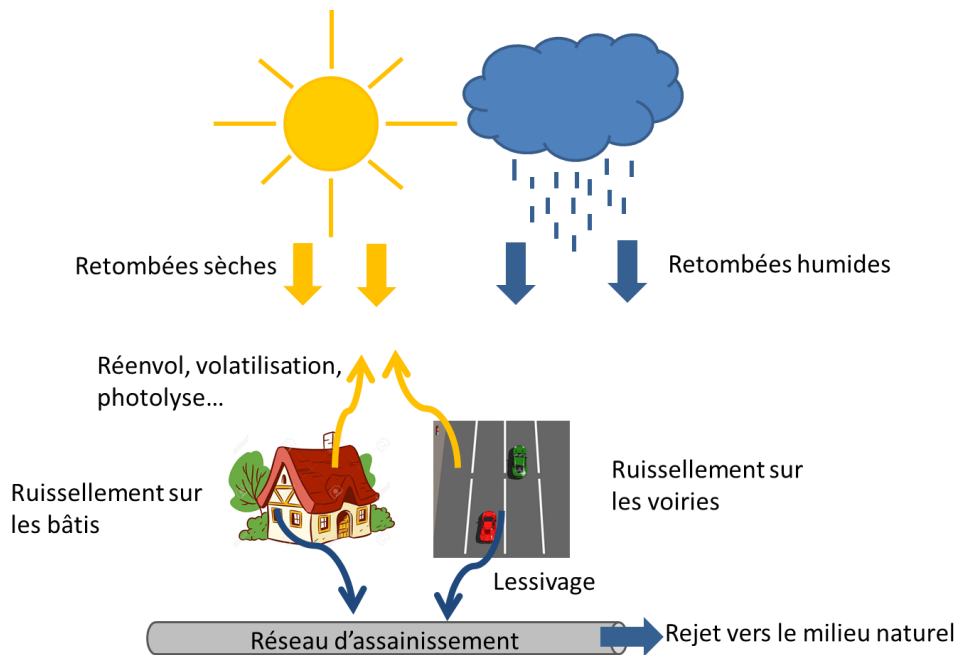


FIGURE 8: VOIES DE CONTAMINATION DES RUTP EN MICROPOLLUANTS D'APRES BRESSY (2010)

Différentes études ont montré la contribution de ces différents compartiments dans la pollution des RUTP (Table 27). L'atmosphère est source de métaux en concentrations variables (jusqu'à $230\mu\text{g/l}$ pour le zinc), de HAP ($0,26\mu\text{g/l}$) et de PCB (15ng/l).

La principale source de métaux est le bâti et les toits. En effet, les concentrations en cuivre, plomb et zinc des eaux de ruissellement issues des bâtis et des toits sont élevées par rapport aux autres compartiments (3mg/l pour le zinc dans les eaux de ruissellement issues des bâtis avec un toit partiellement en zinc).

Les voiries sont une source importante de HAP ($21\mu\text{g/l}$), de métaux ($0,5\text{-}212\mu\text{g/l}$) et en moindre mesure de PCB (26ng/l).

TABLE 27: CONCENTRATIONS MOYENNES EN MICROPOLLUANTS ($\mu\text{G/L}$) DANS LES RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES ET LES EAUX DE RUISSELLEMENT ISSUES DE DIFFÉRENTS TYPES DE SURFACES (* : LAMPREA, 2009 ;** : BRESSY, 2010)

	Bressy, 2010	Bressy, 2010	Lamprea, 2009	Lamprea, 2009	Lamprea, 2009	Lamprea, 2009	Lamprea, 2009 et Bressy 2011
($\mu\text{g/l}$)	Retombées atmosphériques	Bati	Toit en bitume	Toit en tuile	Toit en zinc	Toit en ardoise	Voirie
Cd	-	-	0,4	0,4	0,2	0,7	0,5*
Ni	-	-	2,4	2,3	1,9	4,3	8,2*
Cr	-	-	2,9	1,7	3,2	2,7	4,9*
Cu	6,3	17	5,4	4,3	3,4	4,3	18- 38
Pb	2,6	20	76	79	6,5	4,4	8,2-11
Zn	230	3000	230	569	4244	1598	110-212
HAP	0,26	1,1	-	-	-	-	21,15**
PCB	0,015	0,017	-	-	-	-	0,026**

1.4.5. Variabilité intra et inter-événementielle des concentrations en polluants dans les RUTP

En plus de l'apport en polluants des sources identifiées dans le paragraphe précédent, d'autres mécanismes peuvent influencer sur la concentration en polluants dans les RUTP à leur arrivée dans le milieu naturel ou l'ouvrage de traitement. Ces mécanismes interviennent dans la variabilité intra ou inter-événementielle des concentrations en polluants.

1.4.5.1. Phénomène de premier flot

La concentration en polluant à l'exutoire du réseau séparatif peut varier au cours d'un événement pluvieux. Longtemps controversée, le phénomène de premier flot ou effet « first flush » repose sur l'intuition que les premiers volumes d'eau ruisselés sur un bassin versant pendant un événement pluvieux contiennent la plus grande quantité de polluants (Gnecco et al., 2005). Les eaux pluviales drainent les polluants accumulés sur les toitures, routes et caniveaux pendant la période de temps sec précédente. Le phénomène de premier flot est donc dans un premier temps une notion qualitative et a donné lieu à de nombreux débats, chacun ayant une définition quantitative différente du phénomène. L'enjeu de cette définition est important car elle peut avoir des conséquences sur le dimensionnement des ouvrages de traitement des RUTP (ouvrage de stockage décantation par exemple).

De nombreuses définitions quantitatives et méthode de calculs du premier flot ont été proposées (EPA, 1993; FNDAE, 1988; Geiger, 1984; Gupta and Saul, 1996; Thornton and Saul, 1987) mais elles se révèlent insuffisantes pour décrire rigoureusement ce phénomène et aider au dimensionnement des ouvrages (méthodes basées sur la concentration en polluants et non sur la charge massique par exemple). En effet, une concentration élevée en début d'évènement pluvieux ne se traduit pas forcément par une masse de pollution élevée car les débits correspondant à ce pic de concentration sont souvent faibles (Gromaire, 1998). Il faut

donc une définition du premier flot permettant l'interception par l'ouvrage d'une grande fraction de la masse polluante dans une faible fraction de volume.

Le phénomène de premier flot a ensuite été redéfini par Bertrand-Krajewski et al. (1998) : ce phénomène est observé seulement si au moins 80% de la masse de polluant est transportée dans les premiers 30% de volume d'eau. Cette méthode s'appuie sur l'étude de courbes traçant la charge massique de polluants cumulée et adimensionnée en fonction des volumes de ruissellement cumulés et adimensionnés. Avec cette méthode, il a été mis en évidence que sur 197 événements pluvieux étudiés en France dans des réseaux séparatifs, seulement 1% était sujet au phénomène de premier flot. Cette définition est bien sûr dépendante du polluant considéré, du site étudié et de l'évènement pluvieux, mais le phénomène de premier flot semble rare sur les réseaux séparatifs. Si l'on veut estimer les quantités de polluants contenue dans les RUTP d'un événement pluvieux, il faut donc prélever l'ensemble de l'évènement pluvieux et non pas seulement le début.

1.4.5.2. Remobilisation de la pollution particulaire dans les réseaux

Le passage des eaux pluviales dans le réseau séparatif peut provoquer le dépôt d'une couche de particules dans les collecteurs. Lors de l'évènement pluvieux suivant, un nouveau dépôt de la pollution particulaire ou alors l'érosion de la couche de dépôt déjà présente sera observable.

Le dépôt de la pollution particulaire est possible si la vitesse de l'eau dans la conduite est inférieure à la vitesse de sédimentation des particules. Cette vitesse de chute de la particule est donnée par la loi de Stokes (Stokes, 1851):

$$v_{chute} = \frac{(\rho_{particule} - \rho_{fluide}) \times g \times r^2}{4,5 \times \mu} \quad \text{ÉQUATION 1.4-1}$$

Avec ρ les masses volumiques de la particule et de l'eau (kg/m^3), g l'accélération de la pesanteur (m/s^2), r le rayon de la particule (m) et μ la viscosité de l'eau (kg/m/s).

La mobilisation des stocks de MES (et de la pollution particulaire associée) est un phénomène non négligeable : Hannouche (2012) a montré dans ces travaux de thèse que 45% des MES mesurés à l'exutoire de deux bassins versants provenaient de la mobilisation de stocks déjà présents dans le réseau d'assainissement unitaire.

1.4.6. Que retenir sur la qualité des RUTP ?

En France, les travaux de recherche concernant la qualité des RUTP sont nombreux. Le projet en cours le plus ancien date de 1994, ce qui permet une bonne compréhension générale des mécanismes intervenant dans la pollution des eaux pluviales.

L'évaluation de la qualité des RUTP repose sur la mesure de paramètres physico-chimiques et de l'analyse de concentrations en polluants et micropolluants. Les études évoquées ont balayé un large spectre de type de bassin versant (d'un à une centaine d'hectare, en zone urbaine, résidentielle, industrielle, etc.). Les eaux pluviales contiennent une pollution organique (MES, DBO5, COT, COD), une pollution azotée, des micropolluants organiques (11 HAP, alkylphénols, diuron) et métalliques (Figure 9). Les éléments traces métalliques sont retrouvés à des concentrations très variables (Zn>>Cu,Pb>Cr,Ni). Certains pesticides retrouvés dans les eaux pluviales sont interdits d'utilisation depuis de nombreuses années. La pollution des eaux pluviales est majoritairement sur la fraction particulaire. Cependant, il est possible de trouver des résultats inverses selon l'occupation du bassin versant amont (résidentiel/routier).

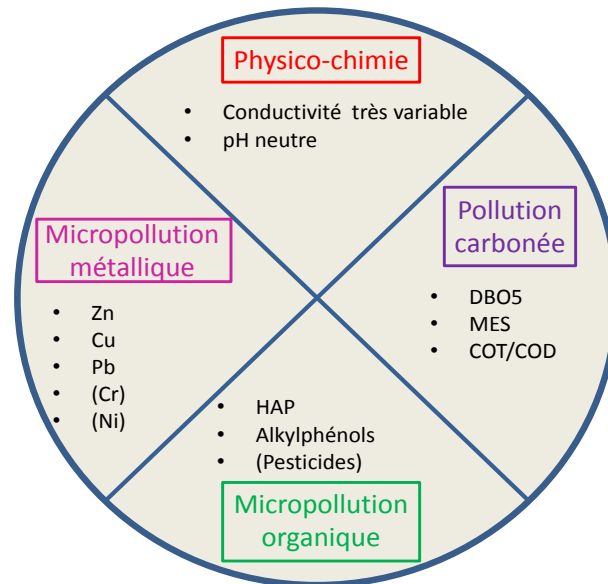


FIGURE 9: PARAMETRES DES EAUX PLUVIALES URBAINES A SURVEILLER

Chapitre 2 - Dépollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie par décantation et filtration

2.	Dépollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie par décantation et filtration	70
2.1.	Ouvrages de gestion des eaux pluviales: description et utilité.....	70
2.1.1.	Ouvrages de stockage des eaux pluviales	70
2.1.2.	Ouvrages de traitement des eaux pluviales.....	72
2.1.3.	Que retenir sur les ouvrages de gestion des eaux pluviales ?	73
2.2.	Mécanismes généraux de fonctionnement des ouvrages de gestion des eaux pluviales.....	74
2.2.1.	Comportement hydraulique.....	74
2.2.2.	Mécanismes de dépollution	74
2.2.3.	Que retenir des mécanismes de dépollution des ouvrages de gestion des eaux pluviales ?.....	89
2.3.	Bassin de stockage.....	90
2.3.1.	Classification.....	90
2.3.2.	Fonctionnement	90
2.3.3.	Performances	90
2.4.	Filtres plantés de roseaux verticaux sub-surfaciques	91
2.4.1.	Classification et fonctionnement	91
2.4.2.	Performances	93
2.5.	Que retenir du fonctionnement des bassins de décantation et des filtres plantés de roseaux ?.....	95
2.6.	Vieillessement des filières de traitement rustique	96
2.6.1.	Accumulation de sédiments dans les ouvrages	96
2.6.2.	Accumulation de micropolluants	97
2.6.3.	Colmatage des dispositifs d'infiltration.....	99
2.6.4.	Impacts des variations saisonnières sur l'efficacité de traitement des ouvrages	104
2.6.5.	Que retenir sur le vieillissement des filières de traitement rustique ?	107

2. Dépollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie par décantation et filtration

2.1. Ouvrages de gestion des eaux pluviales: description et utilité

Les techniques alternatives (TA) sont des ouvrages permettant de gérer les volumes d'eaux pluviales au niveau de la parcelle ou du sous bassin versant par stockage et éventuellement infiltration (Maigne, 2006). Elles sont apparues en France à partir des années 80 suite à la surcharge des réseaux unitaires en période de temps de pluie, causée par l'augmentation des surfaces d'imperméabilisation en zones urbaines (Chocat, 2008). Elles sont aussi appelées BMP (Best Management Practice) ou SUDS (Sustainable Urban Drainage System) dans la littérature.

Les TA permettent de maîtriser le ruissellement pluvial en lissant les débits arrivant au réseau d'assainissement ou en permettant l'infiltration directe des eaux pluviales. Elles limitent ainsi le risque de débordement et de rejets directs par temps de pluie. Les TA réduisent les impacts des RUTP sur le milieu naturel en stockant les eaux pluviales avant de les rejeter dans le milieu récepteur (rivière, lac, sol) à un débit permettant de ne pas détériorer ce milieu et en permettant de réaliser un traitement des eaux dans certains cas (Lefevre, 2016).

Il existe de nombreuses TA, et leur classification peut être réalisée de différentes manières. Nous choisissons ici de les classer par objectif : stocker ou traiter les eaux pluviales, bien que certains ouvrages soient conçus pour remplir ces deux fonctions. La synthèse bibliographique suivante s'appuie sur deux références : (Chocat et al., 2007) et (Bressy, 2010).

2.1.1. Ouvrages de stockage des eaux pluviales

2.1.1.1. Stockage en matériaux poreux et filtration par le sol

Une **chaussée à structure réservoir** est une couche de matériaux poreux surplombée d'un revêtement classique de chaussée. Les eaux y sont injectées de manière uniforme sur l'ensemble de la surface si le revêtement est poreux, sinon par l'intermédiaire d'avaloir.

Un **toit stockant** (Figure 10-a) stocke l'eau pluviale directement à sa surface ou alors dans un matériau poreux. Il permet de stocker provisoirement l'eau afin de la restituer progressivement au réseau pluvial ou à un dispositif d'infiltration.

Un **puit d'infiltration** est un dispositif permettant l'infiltration directe des eaux pluviales vers le sol. Sa profondeur est variable (d'un à une dizaine de mètres). Le puit d'infiltration est adapté à la situation suivante : la présence d'une zone peu perméable en surface, et l'infiltration d'eaux pluviales peu contaminées (au risque de polluer la nappe souterraine).

Une **tranchée drainante** est une tranchée où sont disposés des galets ou graviers, permettant ainsi d'augmenter la perméabilité du sol et de stocker de l'eau.

Une **structure alvéolaire** est un matériau synthétique avec un indice des vides important disposé sous les voies piétonnes, cyclables ou chez les particuliers et permettant de stocker de l'eau.

2.1.1.2. Bassins et cuves enterrés

Les **bassins et cuves enterrés** (Figure 10-b) sont les techniques alternatives les plus utilisées en milieu très urbanisé. En effet, ils n'occupent pas de surface au sol mais leur construction demande des travaux importants. Ils peuvent récupérer les eaux de ruissellement d'un bâtiment ou d'un quartier.

2.1.1.3. Fossés et noues

Les **fossés et noues** (Figure 10-c) stockent et/ou infiltrent les eaux pluviales avant de les restituer au réseau pluvial ou au milieu récepteur.

2.1.1.4. Bassins de rétention et bassins de stockage

Les **bassins de rétention** stockent les eaux pluviales dans un bassin artificiel en eau en permanence. Ils sont en général végétalisés grâce à la présence d'eau.

Les bassins de **stockage** (Figure 10-d) stockent les eaux pluviales et sont en eau uniquement par temps de pluie. En temps sec, ils sont vides et ont souvent un autre usage (terrain de sport, parking, etc.).



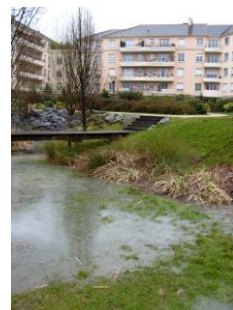
(a) Toit stockant



(b) Cuve enterrée



(c) Noue



(d) Bassin de stockage

FIGURE 10: OUVRAGE DE STOCKAGE DES EAUX PLUVIALES A NOISY-LE-GRAND (93) (BRESSY, 2010)

2.1.2. Ouvrages de traitement des eaux pluviales

2.1.2.1. Bassins de stockage-décantation extensifs

Les bassins de **stockage-décantation** extensifs (Figure 11-a) fonctionnent sur le même principe que les bassins de rétention ou de stockage (§2.1.1.4). La différence est qu'en plus de stocker les eaux pluviales, ces bassins assurent l'abattement de la pollution particulaire par décantation. Ils sont dimensionnés pour permettre un temps de séjour suffisamment long afin que les particules décantent pendant le stockage, et empêcher la remise en suspension de la pollution particulaire lors de la vidange du bassin. Après décantation, les eaux pluviales sont rejetées dans le réseau pluvial ou directement dans le milieu naturel. Ces bassins sont dits extensifs car une emprise au sol importante est nécessaire afin de permettre une bonne décantation des polluants particuliers.

2.1.2.2. Décanteurs lamellaires au fil de l'eau

Les **décanteurs lamellaires** sont des dispositifs permettant de multiplier la surface utile de décantation, pour un volume donné d'ouvrage, grâce à des lamelles superposées et inclinées. Ces dispositifs limitent la surface au sol des bassins de décantation. Il existe différents types de décanteurs lamellaires, selon la forme des lamelles et le sens de circulation de l'eau par rapport aux particules à décanter.

2.1.2.3. Ouvrages de traitement biologiques passifs

Les ouvrages de traitement biologiques passifs, tels que les **filtres plantés de roseaux** (Figure 11-b), **lagunes** et **bandes enherbées**, utilisent les capacités naturelles de traitement du soleil, du vent, du sol et des végétaux pour abattre la pollution des RUTP. Leur fonctionnement ne nécessite pas d'énergie (écoulement gravitaire) ou d'ajout de réactif (floculant dans les décanteurs lamellaires), il est proche d'un équilibre naturel.

D'autres ouvrages de traitement des eaux pluviales existent (séparateur hydrodynamique, séparateurs à hydrocarbures, écrans et filtres). Ils ne sont pas présentés ici.



(a) Bassin de stockage-décantation extensif (Bassin Django Reinhardt à Chassieu, Photo : OTHU)



(b) Filtre planté de roseaux en eau à Lamballe (22) (Photo : SINBIO)

FIGURE 11 : EXEMPLES DE TECHNIQUES ALTERNATIVES DE GESTION AVAL DES EAUX PLUVIALES

2.1.3. Que retenir sur les ouvrages de gestion des eaux pluviales ?

En milieu urbanisé, les techniques alternatives (TA) de gestion des eaux pluviales sont nécessaires afin de protéger le milieu naturel et de limiter la surcharge du réseau en temps de pluie.

Il existe de nombreuses TA différentes, chacune adaptée à un contexte particulier. Les TA peuvent être des systèmes de stockage (bassin de retenue, bassins de retenue-décantation), des techniques de réduction des flux à la source (noues, chaussées poreuses, toitures végétalisées) ou des filières extensives (bassins d'infiltration, filtres plantés de roseaux) (SEGTEUP, 2013).

Le choix d'une TA dépend de nombreux paramètres : l'emprise au sol disponible, le volume d'eaux pluviales à intercepter, les objectifs de traitement et le devenir des eaux stockées.

2.2. Mécanismes généraux de fonctionnement des ouvrages de gestion des eaux pluviales

Comme évoqué précédemment (§1.3), l'impact des RUTP sur le milieu naturel est hydraulique et physico-chimique. Les ouvrages de gestion des eaux pluviales ont pour fonction de limiter ces impacts en modifiant le comportement hydraulique des RUTP et en abattant leur pollution avant rejet dans le milieu naturel.

2.2.1. Comportement hydraulique

Les ouvrages de gestion des eaux pluviales ont pour fonction de réguler les flux d'eaux importants générés par les surfaces urbaines imperméabilisées avant leur rejet dans le milieu naturel. Ces ouvrages limitent l'impact hydraulique des RUTP (Bressy, 2010):

- Diminution des débits vers le milieu naturel. Les débits sont lissés en sortie des ouvrages (et les pics atténués). Les réseaux à l'aval sont moins surchargés et les inondations sont limitées ;
- Réduction des volumes d'eau rejetés. Les TA permettent d'augmenter les infiltrations dans le sol (augmentation de la perméabilité des surfaces), l'évapotranspiration (végétalisation des TA) et l'évaporation. De plus, en ralentissant les rejets vers l'aval, les TA favorisent les pertes par évaporation.

2.2.2. Mécanismes de dépollution

2.2.2.1. Cas général

Bien que construits dans un premier temps pour limiter l'impact hydraulique des RUTP, les ouvrages de gestion des eaux pluviales ont un impact sur leur pollution. S'ils sont conçus pour, ils permettent la décantation, l'adsorption, la biodégradation et dans une moindre mesure la phytoremédiation des polluants (Bressy, 2010).

La *décantation et la filtration mécanique* des particules polluantes sont les processus principaux de traitement des RUTP. En effet, la majorité des polluants (DCO, métaux, micropolluants organiques) est présente dans la phase particulaire (Chocat et al., 2007). La décantation des particules est possible si leur vitesse de chute est supérieure à la vitesse d'écoulement de l'eau. La vitesse de chute des particules dépend de leur taille et de leur masse volumique (loi de Stokes).

La *dégradation des substances organiques* permet de diminuer leur concentration (mais d'augmenter les concentrations en métabolites). Les substances organiques polyaromatiques peuvent être photolysées (dégradation par l'énergie solaire). Elles peuvent être aussi biodégradées par des micro-organismes en conditions aérobie ou anaérobie lors des processus de métabolisme.

La *phytoremédiation des micropolluants* est le passage des molécules sous forme dissoute dans les végétaux (une molécule avec un k_{ow} supérieur à 10^6 aura un potentiel fort de passage dans une plante). Dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales, la

phyto-rémediation est un phénomène mineur. (Schmitt, 2014) a montré que moins d'1% des métaux issus d'eaux pluviales (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co) transitant dans un filtre planté de roseaux étaient stockés dans les plantes. De plus, (Saulais, 2011) a démontré que moins de 3% du Zn d'un ouvrage d'infiltration était stocké dans les parties souterraines et aériennes de trois espèces végétales différentes. Pour autant, les plantes et leurs racines jouent un rôle primordial dans les processus de dépollution des eaux pluviales. En effet, la rhizosphère impacte la solubilité et la mobilité des micropolluants. Dans le sol, l'action racinaire modifie le pH (modification de la spéciation des métaux) et le potentiel redox en libérant l'oxygène. De plus, les racines sont le support de micro-organismes susceptibles de sorber les micropolluants (Guittonny-Philippe et al., 2014).

Le devenir des polluants dans les ouvrages dépend essentiellement de leur spéciation, c'est-à-dire de leur forme dans le milieu (libre dissous, lié à la matière organique, complexé, sorbé ou précipité). Leur spéciation influence leur biodisponibilité et leur capacité à décanter ou à être filtré. Il existe des échanges entre ces formes et les différentes phases. Les molécules peuvent être *adsorbées* (liaison physico-chimique avec un substrat) par la matière organique (une molécule avec un K_{oc} supérieur à 10^6 aura un potentiel fort d'adsorption avec la matière organique). Elles peuvent aussi *précipiter*, mais ce phénomène est négligeable dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales à cause de la faible concentration des molécules. Les molécules peuvent aussi se *volatiliser* dans l'atmosphère à condition que leur constante d'Henry soit supérieure à 10^2 Pa.m³/mol et que l'eau soit à surface libre (Bressy, 2010). L'ensemble de ces mécanismes est résumé dans la Table 28 et la Figure 12.

TABLE 28 : PROCESSUS D'ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS DANS LES OUVRAGES DE GESTION DES EAUX PLUVIALES ET LES PARAMETRES ASSOCIES (SEBASTIAN, 2013 D'APRES SCHOLES ET AL., 2005)

Processus	Mesures et unités
Direct	
Décantation	Vitesse de chute (m/s)
Adsorption à un substrat	Coefficient de partage K_d (L/g)
Dégradation microbiologique	Taux de biodégradation (temps de demi-vie)
Filtration	K_d (L/g) et solubilité (mg/l)
Volatilisation	Coefficient de Henry K_h (Pa.m ³ /mol)
Photolyse	Taux de photodégradation (temps de demi-vie)
Absorption par les plantes	Bioaccumulation (K_{ow})
Indirect	
Adsorption sur les solides en suspension	K_d (L/g)
Précipitation	Solubilité dans l'eau (mg/l)

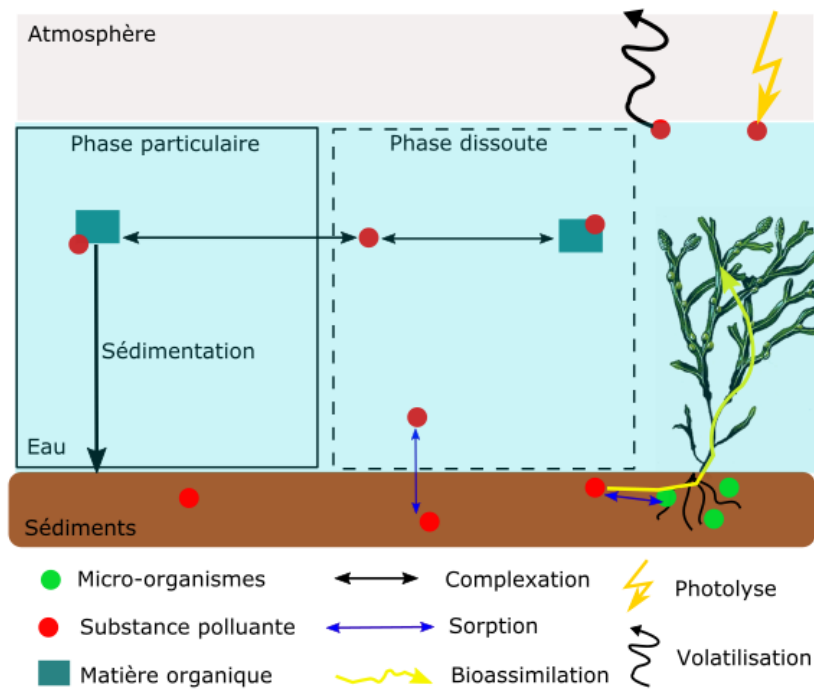


FIGURE 12: COMPORTEMENTS POTENTIELS D'UNE SUBSTANCE POLLUANTE DANS UN OUVRAGE DE GESTION DES EAUX PLUVIALES

2.2.2.2. Cas des métaux

2.2.2.2.1. Mécanismes généraux de rétention des métaux

Il existe de nombreux mécanismes permettant de capter les métaux contenus dans les eaux pluviales dans une mare de sédimentation ou dans un filtre planté de roseaux:

- La sédimentation (bassin de rétention) ;
- La précipitation ;
- L'adsorption sur le substrat ;
- La complexation sur la matière organique ;
- La bio-assimilation.

La prépondérance d'un mécanisme sur un autre dépend des conditions physico-chimiques du milieu, du temps de contact des métaux avec les surfaces réactives (dépendant du temps de séjour des eaux pluviales dans l'ouvrage) et de la conception et de l'entretien de l'ouvrage. En effet, les conditions physico-chimiques du milieu déterminent les réactions chimiques impliquant les métaux : la sorption/désorption des métaux est influencée par le pH et le potentiel redox de l'eau, le temps de séjour de l'eau permet la décantation des métaux particuliers et enfin le choix des espèces végétales et leur entretien facilitent ou non la bio-assimilation des métaux et leur complexation avec la matière organique. Toutes ces interactions ont été résumées par Guittouy-Philippe et al. (2014) dans la Figure 13. Nous allons développer par la suite les mécanismes de rétention des métaux liés au substrat, aux plantes et à la matière organique dans le cas du filtre planté de roseaux.

Mécanismes de rétention liés au substrat

Contrairement aux autres polluants présents dans les eaux pluviales, la sorption des métaux par le substrat est un mécanisme très important pour leur rétention dans les ouvrages. La sorption est un terme général décrivant le passage d'un ion de la phase aqueuse à un solide. Le terme sorption est utilisé quand le mécanisme de rétention de l'ion métallique sur la phase solide est inconnu (Bradl, 2004). La sorption regroupe trois mécanismes : l'adsorption, la précipitation et l'absorption (Limousin et al., 2007). Ces mécanismes sont décrits dans le cas d'une argile :

- Adsorption par réaction de complexation entre le métal déshydraté et un groupe fonctionnel à la surface du solide (complexation en sphère interne, Figure 14-a) ;
- Adsorption par interaction électrostatique où le métal hydraté forme un complexe à une certaine distance de la surface du solide (complexation en sphère externe, Figure 14-a) ;
- Absorption par inclusion du métal au réseau cristallin du minéral par coprécipitation (Figure 14-b);
- Précipitation d'une nouvelle phase solide (Figure 14-c) .

La Figure 15 présente les différentes formes de métaux dans le sol et les mécanismes de fixation des métaux sur le substrat.

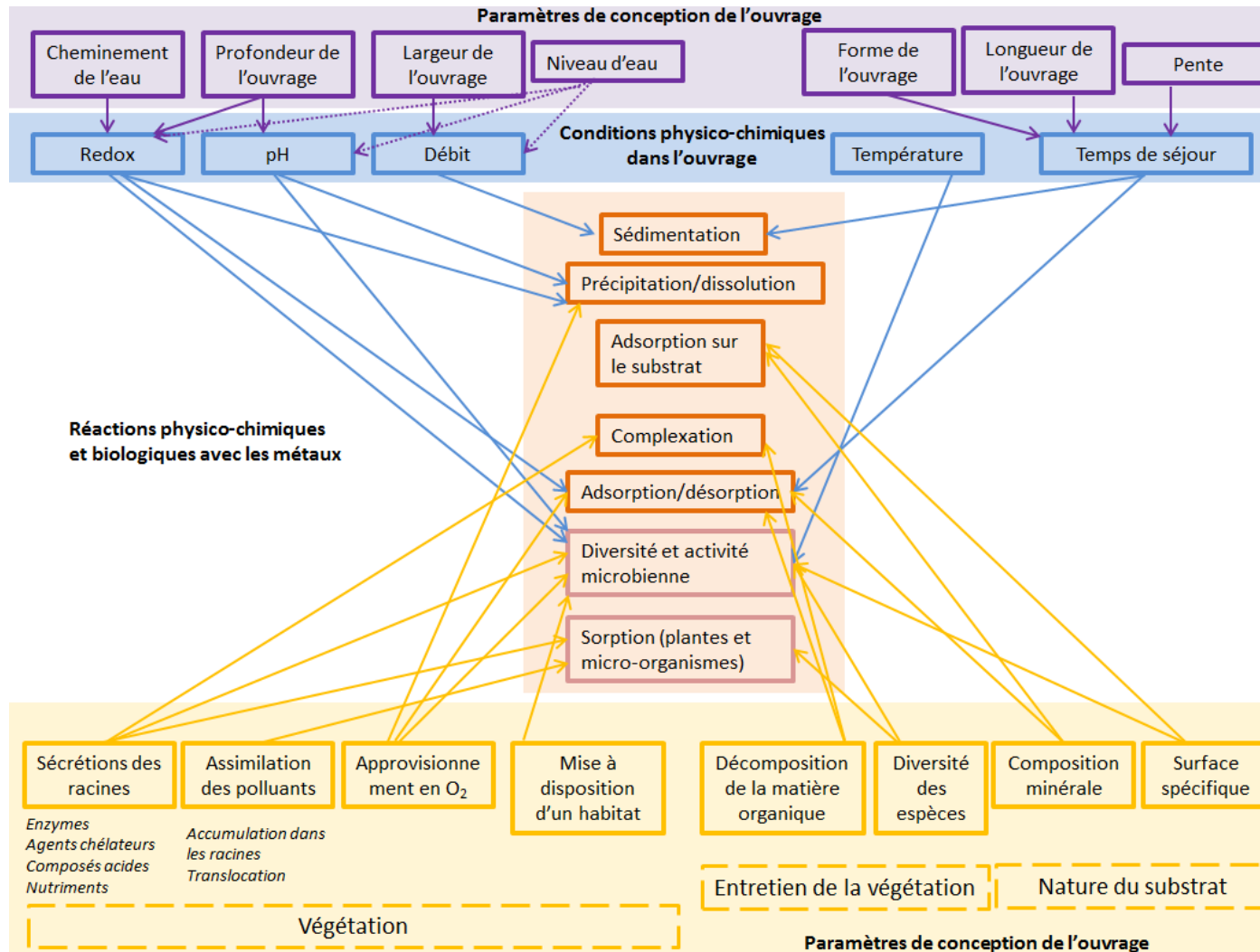


FIGURE 13: RELATIONS ENTRE LA CONCEPTION D'UNE MARE DE DECANTATION OU D'UN FILTRE PLANTE DE ROSEAUX ET LES REACTIONS BIOLOGIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES IMPLIQUANT LES METAUX (D'APRES GUITTONNY-PHILIPPE ET AL., 2014)

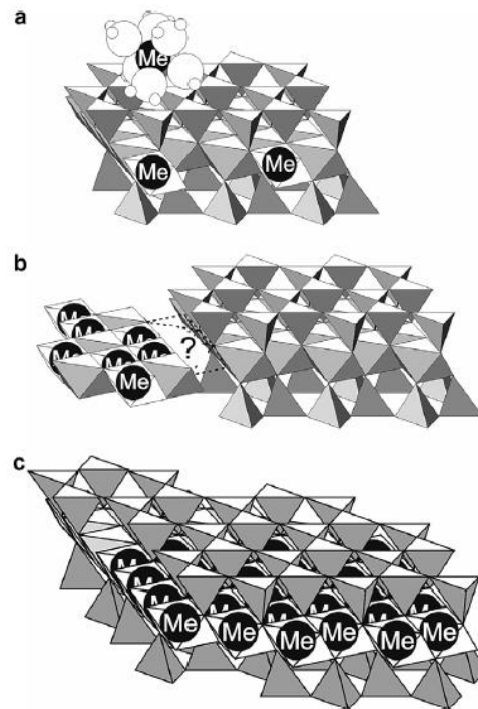


FIGURE 14: MECANISMES DE SORPTION DES METAUX (ME) SUR LES ARGILES (PAR A : ADSORPTION, B : ABSORPTION, C : PRECIPITATION, LIMOUSIN ET AL., 2007)

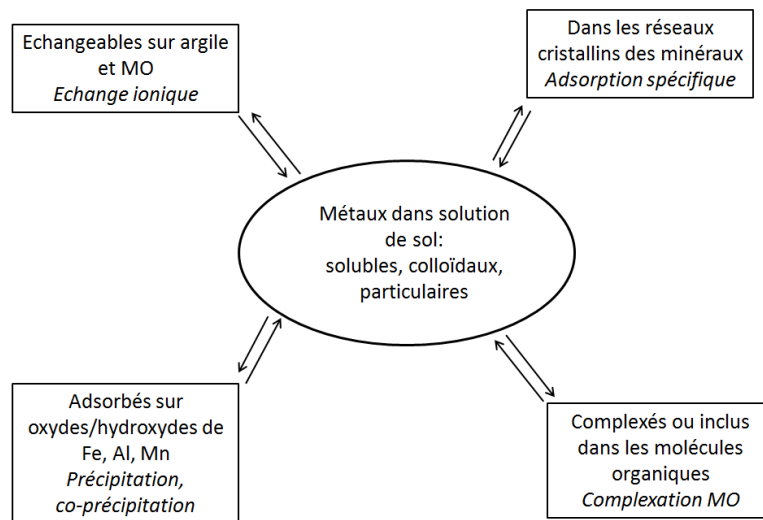


FIGURE 15: MECANISMES DE FIXATION DES METAUX DANS LES SOLS (DELMAS-GADRAS, 2000)

Dans les sols, les métaux sont adsorbés majoritairement par les colloïdes⁴ inorganiques tels que les argiles, les oxydes métalliques (MeO), les hydroxydes (MeOH_x), les carbonates métalliques (MeCaCO₃), les phosphates (PO₄), les matières organiques colloïdales, les algues et les bactéries (Heike B. Bradl, 2004). Les paramètres contrôlant l'adsorption d'un métal sont : le type de sol (détermine les minéraux présents), la spéciation du métal (formes

⁴ Colloïde : particule de taille très faible (nanomètre au micromètre), de grande stabilité et responsable notamment de la couleur et de la turbidité des eaux de surface (ex : oxyde, hydroxyde, argile, bactérie).

chimiques), la concentration du métal, le pH du sol et de l'eau, le temps de contact et la présence de ligands organiques ou inorganiques (matière organique, EDTA⁵, polyphosphates, etc.) L'adsorption est favorisée par un pH élevé dans le sol, en présence de teneurs en ligands faibles. Lorsqu'ils précipitent, les métaux peuvent former des oxydes, des hydroxydes, des carbonates, des sulfites ou des phosphates dans le sol. La précipitation des métaux à la surface des minéraux est fonction du pH et la quantité d'anions dans le sol. L'absorption des métaux est possible dans les argiles : ils sont fixés dans les espaces disponibles entre les feuillettes. La désorption de ces métaux est possible uniquement en cas de totale dissolution du minéral.

La conception et le dimensionnement de l'ouvrage jouent ici un rôle primordial dans l'efficacité du traitement des métaux par le système de filtration. Les mécanismes de sorption dépendent :

- Du temps de contact entre le métal et le substrat, qui est fonction de la granulométrie du substrat (la granulométrie conditionne la vitesse d'écoulement de l'eau dans le filtre) ;
- De la surface spécifique du substrat (plus un grain est fin, plus la surface disponible pour l'adsorption est élevée), qui est aussi fonction de la granulométrie du substrat ;
- De la présence d'argiles et de minéraux susceptibles d'interagir avec les métaux, qui est fonction de la composition du substrat.

Le choix du substrat est donc un critère important pour l'efficacité du filtre. Sa composition conditionnera la réalisation de mécanismes de sorption et sa granulométrie permettra un temps de contact nécessaire à leur réalisation. Il ne faut pourtant pas choisir un substrat à granulométrie trop faible, car cela engendrera des risques de colmatage en surface du filtre. De plus, l'importance de la composition du substrat est vraie seulement en surface du filtre car il a été démontré que les métaux sont retenus dans les 20 premiers centimètres du filtre (Blecken et al., 2009).

Mécanismes de rétention liés à la matière organique

La matière organique (MO) présente dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales est de nature très diverse, car ses origines sont multiples (eaux pluviales, biomasse vivante et morte, présente dans les matériaux de construction). La MO peut être dissoute, sous forme colloïdale ou particulaire. Selon sa forme, la MO a une affinité différente pour les métaux. Sous forme dissoute ou colloïdale, elle favorise le maintien en solution des métaux. Sous forme particulaire, elle a tendance à précipiter avec les métaux ou les composants du sol et

⁵ EDTA : Ethylène Diamine Tétra-Acétique, ligand toxique à fort pouvoir chélatant formant des complexes métalliques très stables. L'EDTA est utilisé dans les processus de nombreuses industries (papier, photographie, lessives) et est faiblement biodégradable, d'où sa présence dans les milieux naturels.

ainsi à limiter la quantité de métaux en solution mobiles (Buzier, 2014; Caner-Chabran, 2015).

Mécanismes de rétention liés aux plantes et aux micro-organismes

Les plantes et leurs racines jouent un rôle important dans le traitement des métaux dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales. En effet, les racines des plantes libèrent de l'oxygène dissous dans le sol, modifiant ainsi la spéciation des métaux (et donc leur mobilité). De plus, il existe de nombreuses interactions entre les métaux présents dans les sols et la rhizosphère (composée du système racinaire et des micro-organismes associés). La Figure 16 représente ces différentes interactions. Le métal (en orange) peut être adsorbé à la surface des racines de la plante (1) ou par la matière organique (en marron) en décomposition (2). Il peut aussi être solubilisé (3) ou précipité (4) sous l'action des sécrétions racinaires (en vert). Le métal solubilisé peut être absorbé par les racines, y être stocké ou être transporté vers les parties aériennes de la plante. Le système racinaire abrite une population de micro-organismes, essentielle à la vie de la plante. Le métal peut interagir avec ces micro-organismes : il peut être adsorbé à leur surface ou y être absorbé. De plus, les micro-organismes sont susceptibles de modifier la spéciation du métal et ainsi sa biodisponibilité (Guittonny-Philippe et al., 2014).

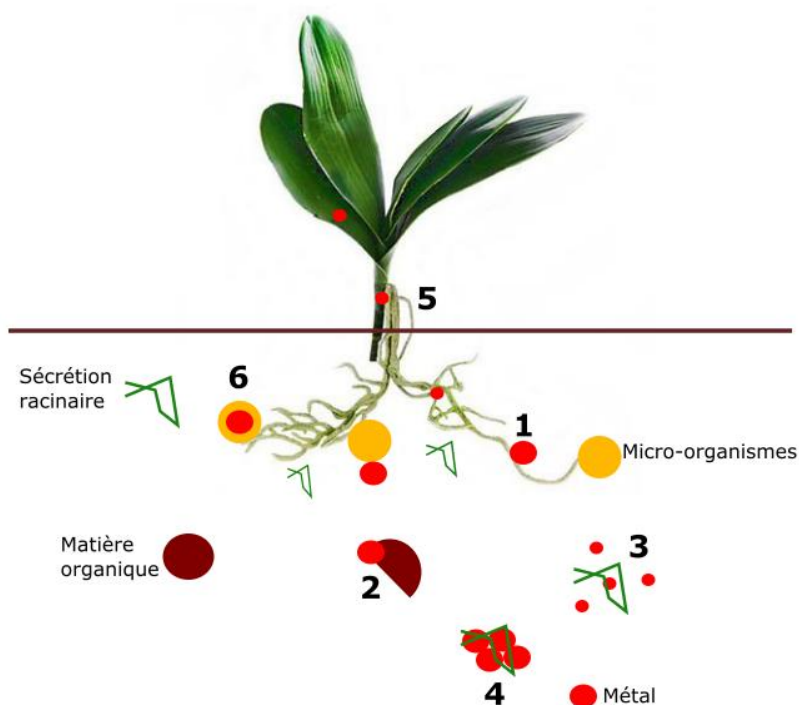


FIGURE 16 : INTERACTIONS ENTRE LES METAUX ET LA PLANTE (D'APRES GUITTONNY-PHILIPPE ET AL., 2014)

2.2.2.2. Mécanismes de rétention de Cu, Pb et Zn dans les sols

Les processus de sorption responsables de la rétention des métaux dans le sol concernent une grande variété de mécanismes (Sposito, 1981) tels que les échanges d'ion (McBride, 1994), la (co)précipitation (Heike B Bradl, 2004) et la complexation de surface (Lee et al., 1998; Srivastava et al., 2005). De même, les principaux processus de rétention des métaux reportés pour les filtres plantés sont l'adsorption à la surface de minéraux et de la matière organique, la diffusion dans les structures minérales primaires et secondaires et la précipitation en phase secondaires (Sipos et al., 2008). La répartition des métaux entre la solution et les surfaces minérales est contrôlée par leur spéciation (Heike B Bradl, 2004; Lee et al., 1998) qui dépend de l'affinité du métal pour les ligands dissous et/ou les ligands sorbés à l'interface minéral-solution (Land et al., 1999), la structure et la stabilité des espèces métalliques formées (Braun et al., 1993; Duddy, 1980; Topp et al., 1985) et des conditions physico-chimiques du sol (H. W. Nesbitt, 1979). Les principaux paramètres limitant la sorption d'un métal sont entre autre le pH et la force ionique (Harter, 1981), la présence et la concentration de métaux en compétition pour la sorption ou de substances complexantes (Benjamin and Leckie, 1981) et de matière organique (Davis, 1984; Davis and Leckie, 1978) et la nature et la concentration du substrat (Spark et al., 1995).

De nombreuses études ont évalué le comportement de sorption du Pb, Cu et Zn dans les sols naturels à l'aide de techniques analytiques tels que la microscopie électronique, les extractions séquentielles sur des échantillons de sol et/ou des expériences batch de sorption. Plusieurs études sur différents sols sont en accord sur le fait que les métaux suivent l'ordre de sorption suivant : $Pb > Cu > Zn$ (Covelo et al., 2007a; Echeverria et al., 1998; Hooda and Alloway, 1998; Jiang et al., 2006; Sipos et al., 2008). (Elliott et al., 1986) ont étudié la sorption compétitive de métaux divalents et ont montré que leur affinité pour les sols était modifiée en présence de matière organique. Les auteurs ont prouvé que l'ordre d'affinité des Cu, Cd, Pb et Zn pour les sols acides correspond à l'ordre des produits de solubilité pK_s des premiers produits d'hydrolyse métalliques (i.e., $Pb > Cu > Zn > Cd$) en absence de matière organique, alors que la sorption du Cd est favorisée par rapport au Zn en présence de matière organique. Ce résultat est en accord avec des études expérimentales montrant que les constantes de stabilité des complexes dissous métal-matière organique augmentent selon l'ordre $Pb / Cu > Cd > Zn$ (Kostic et al., 2011; Pandey et al., 2000; Yang and van den Berg, 2009) et prouvant l'existence d'interactions spécifiques entre les métaux et la matière organique sorbée par les surfaces minérales du sol.

Les éléments du sol reportés dans la littérature comme principaux sorbants des métaux dépendent du métal et du sol considérés. En effet, le Cu est principalement adsorbé sous forme non échangeable dans les sols. Selon Bradl (2004), les oxydes de Fer et de Manganèse, la matière organique du sol et les carbonates sont les principaux sorbants du Cu. Dans une étude sur 11 sols acides en Espagne, (Covelo et al., 2007a) ont montré que le Cu est principalement sorbé par la matière organique et les argiles telle que la vermiculite. L'important ratio charge/rayon du cuivre lui permet de former des complexes stables avec la matière organique et les argiles à haute charge surfacique (Covelo et al., 2007a).

(Atanassova and Okazaki, 1997) reportent que le Cu est principalement sorbé sur des sites spécifiques à grande affinité, comme les oxydes de Fer et de Manganèse présents dans la fraction argileuse du sol. Les minéraux carbonatés des sols provoquent des conditions alcalines qui favorisent la sorption du Cu et sa précipitation (Sipos et al., 2008).

Concernant le Pb, (Hooda and Alloway, 1998) ont montré que les concentrations en carbonate de calcium et en minéraux argileux sont positivement et significativement corrélés avec la sorption du Pb sur des sols acides de l'est des USA, contrairement à la concentration en matière organique. Au contraire, (Covelo et al., 2007b; De Matos et al., 2001) montrent que la sorption du Pb est corrélée avec les concentrations en matière organique et en carbonate de calcium. Bradl (2004) reporte que les oxydes de Fer et de Manganèse ont un rôle prépondérant dans la sorption du Pb : le Pb peut être spécifiquement adsorbé grâce à sa forte affinité pour les oxydes de surface et/ou former des minéraux Pb-Mn telle que la coronadite.

Alors que le Cu et le Pb présentent des sorptions spécifiques sur les éléments du sol tels que la matière organique et les oxydes de Fer et de Manganèse, le Zn est reporté par tous les auteurs comme ayant une adsorption électrostatique non-spécifique sur les éléments du sol. Par exemple, Bradl (2004) reporte que les argiles de structure 2:1 (par exemple la montmorillonite et l'illite) ont de plus grandes capacités de fixation du Zn que les argiles 1:1 car le Zn est principalement retenu par les bords altérés des feuillets d'argiles. La sorption du Zn est aussi fortement corrélée à la teneur en calcium du sol (De Matos et al., 2001). Le Zn est principalement sorbé par les carbonates et par la fraction résiduelle selon les expériences d'extractions séquentielles réalisées sur des échantillons de sol (Marković et al., 2016).

En conclusion, la matière organique, les minéraux argileux et les oxydes de Fer et de Manganèse sont les éléments du sol les plus importants pour la sorption des métaux. La matière organique peut participer à la formation de complexes organo-métalliques stables avec le Cu et le Pb ou alors peut les retenir par interaction ionique. Les minéraux argileux et les oxydes sorbent les Cu, Pb et Zn à travers des échanges ioniques de surfaces et/ou la formation de complexes métalliques de surface (Covelo et al., 2007b; Sipos et al., 2008). De plus, la capacité d'un substrat à lier les Cu, Pb et Zn dépend de sa teneur en matière organique et d'argiles.

2.2.2.2.3. Mécanismes de rétention de Cu, Pb et Zn dans les ouvrages de traitement des eaux pluviales

Nous avons vu précédemment que la spéciation des métaux déterminait leur stockage ou leur relargage dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales. La spéciation des métaux correspond à leur distribution sous leurs différentes formes chimiques (Sigg et al., 2000). Définie initialement pour les métaux en phase aqueuse, cette notion a été étendue aux formes chimiques des éléments liés aux phases solides minérales ou organiques (Saulais,

2011). L'aptitude du métal à migrer du sol vers d'autres compartiments (plantes, micro-organismes, eau) est appelé mobilité.

La spéciation des métaux détermine leur mobilité (Figure 17) : les ions métalliques en solution (libres, complexés) sont très mobiles, les ions métalliques adsorbés en sphère externes nécessitent un échange ionique pour passer en solution et sont donc mobiles, ceux adsorbés en sphère interne sont plus difficilement échangeables et moins mobiles, les ions précipités sont très mobiles en cas de changement du pH du sol et enfin les ions copécipités dans les réseaux cristallins sont très peu mobiles, il faut dissoudre le réseau cristallin pour le libérer (Saulais, 2011).

Localisation des métaux	MOBILITE		
	Immobile	Peu mobile	Mobile
Solution			dissous
Minéraux argileux		Adsorbés complexes Sphères internes	Adsorbés complexes Sphères externes
Oxydes et hydroxydes Al, Fe et Mn	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Adsorbés complexes Sphères internes	Adsorbés complexes Sphères externes
Carbonates	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Métaux à la surface des réseaux cristallins	
Substances humiques		Adsorbés complexes Sphères internes	Adsorbés complexes Sphères externes

FIGURE 17 : LIENS ENTRE SPECIATION ET MOBILITE DES METAUX (SAULAIS, 2011 D'APRES CALVET, 2003)

La connaissance de la spéciation des métaux dans les sols des ouvrages de gestion des eaux pluviales permet donc d'appréhender leur mobilité, et les risques de relargage dans l'eau gravitaire. (Tessier et al., 1979) a proposé une succession d'extractions chimiques, appelées extractions chimiques de Tessier, qui permettent de détruire successivement les phases de la matrice solide porteuses des métaux et d'extraire ces derniers (Saulais, 2011). L'extraction de Tessier consiste à appliquer différents extractants d'intensité croissante au même échantillon de sol. Cinq fractions sont ainsi identifiées (Tessier et al., 1979) :

- Fraction échangeable ;
- Fraction acido-soluble ;
- Fraction liée aux oxydes métalliques ou fraction réductible ;
- Fraction organique ou oxydable (métaux liés à la MO et aux sulfures) ;

– Fraction résiduelle.

Le protocole du schéma des extractions séquentielles de Tessier sera présenté dans la partie matériel et méthode.

La Table 29 présente la spéciation des métaux déterminée par extraction séquentielle de Tessier dans des sédiments piégés par des ouvrages de gestion d'eaux pluviales. Selon (Lee et al., 2005), le Zn est majoritairement présent dans les fractions acido-soluble (50,3%) et réductible (40,6%) alors que les autres études Marsalek and Marsalek (1997) et Stead-Dexter and Ward (2004) montrent qu'il est présent de manière équitable dans les 4 dernières fractions. Comme dans les sols naturels, le Zn est donc soit retenu par adsorption électrostatique non-spécifique, soit dans des réseaux cristallins dans les sédiments des ouvrages. Le Cu est présent majoritairement dans les fractions acido-solubles et réductibles (Lee et al., 2005), dans la fraction résiduelle (Marsalek and Marsalek, 1997; Stead-Dexter and Ward, 2004) ou dans la fraction oxydable (Marsalek and Marsalek, 1997; Stead-Dexter and Ward, 2004). Le Pb est fortement biodisponible (15%) ou très peu mobile dans la fraction résiduelle (55%, Stead-Dexter and Ward) ou la fraction réductible (44%, Marsalek and Marsalek, 1997).

Ces résultats indiquent que dans les sédiments des ouvrages de gestion des eaux pluviales le Zn est fortement mobile au contraire du Pb et du Cu. Les différences de résultats entre les études sont dues aux variétés de contexte de prélèvement (bassin versant résidentiel, autoroutier, urbain, entrée ou sortie d'ouvrage, etc.). Aucune étude portant sur la spéciation des métaux dans le substrat d'un filtre planté de roseaux en contexte pluvial n'a été trouvée.

TABLE 29 : SPECIATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS D'OUVRAGES DE GESTION DES EAUX PLUVIALES

Métal	Référence	Type de sol	Localisation	Fraction échangeable	Fraction acido-soluble	Fraction réductible	Fraction oxydable	Fraction résiduelle
Zn	(Lee et al., 2005)	Sédiments routiers	Corée du Sud	0%	50,3%	40,6%	<5%	<5%
	(Stead-Dexter and Ward, 2004)	Bassin de sédimentation d'une autoroute	Angleterre	5%	20%	20%	20%	35%
	(Marsalek and Marsalek, 1997)	Bassin de sédimentation d'eaux pluviales	Canada	0,1%	27,8%	26,5%	28,1%	17,5%
Cu	(Lee et al., 2005)	Sédiments routiers	Corée du Sud	0%	43%	43%	4%	10%
	(Stead-Dexter and Ward, 2004)	Bassin de sédimentation d'une autoroute	Angleterre	10%	2%	8%	20%	60%
	(Marsalek and Marsalek, 1997)	Bassin de sédimentation d'eaux pluviales	Canada	0,6%	1,9%	19%	55%	23%
	(Stead-Dexter and Ward, 2004)	Bassin de sédimentation d'une autoroute	Angleterre	15%	1%	24%	15%	55%
	(Marsalek and Marsalek, 1997)	Bassin de sédimentation d'eaux pluviales	Canada	1,1%	24,6%	44,3%	20,6%	9,4%
Pb	(Lee et al., 2005)	Sédiments routiers	Corée du Sud	-	-	-	-	-
	(Stead-Dexter and Ward, 2004)	Bassin de sédimentation d'une autoroute	Angleterre	15%	1%	24%	15%	55%
	(Marsalek and Marsalek, 1997)	Bassin de sédimentation d'eaux pluviales	Canada	1,1%	24,6%	44,3%	20,6%	9,4%

2.2.2.2.4. Risques de relargage

Nous avons vu précédemment que les métaux étaient retenus par les sols des ouvrages de gestion des eaux pluviales grâce à des mécanismes de sorption. Ces mécanismes sont réversibles, il existe donc un risque de relargage des métaux stockés dans les sédiments des ouvrages sous certaines conditions.

La mobilisation des métaux liés aux sédiments et/ou à la MO peut être provoquée par les changements physico-chimiques suivant (Flores-Rodriguez, 1992) :

M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

- Augmentation de la force ionique de l'eau ou de sa concentration en sel ;
- Diminution du pH du sol ;
- Changement des conditions redox avec la diminution de la concentration en oxygène dissous.

En effet, les métaux alcalins contenus dans le sel (Na^+, K^+) peuvent être en compétition avec les métaux et entraîner leur désorption. Cette augmentation de la concentration en sels dissous dans les eaux pluviales peut être observée en hiver lors de l'utilisation de sel de déneigement sur les chaussées, ou alors dans les estuaires où l'eau de mer entre dans le réseau séparatif. De plus, une diminution du pH entraîne la dissolution des carbonates et des hydroxydes, provoquant ainsi la désorption des métaux. Enfin, le changement des conditions redox permet la réduction des hydroxydes de fer et des oxydes de manganèse, et ainsi le relargage des métaux qui y étaient adsorbés ou absorbés. La prépondérance d'un de ces mécanismes sur les autres a été étudié par (Grybos et al., 2007). Dans leur étude, ils ont comparé l'importance de la réduction des oxyhydroxydes de Fer et de Mn et de la dégradation de la matière organique sous conditions anaérobiques en expériences batch, à partir d'un sol issu d'une zone humide rennaise. Il a été montré que dans des conditions réductrices (cas d'un sol saturé en eau, Figure 18), le Pb est désorbé du sol à cause des effets combinés de la dégradation de la matière organique et de la réduction des oxyhydroxydes de Fer et de Mn. Pour le Cu, les résultats n'étaient pas concluants à cause de la sensibilité du Cu au changement de redox (précipitation du cuivre réduit en $\text{Cu}(s)$ ou Cu_2O). Le Zn n'a pas été étudié. Olivie-Lauquet et al. (2001) ont montré que ces mécanismes étaient variables selon la saison. L'étude, portant sur la même zone humide que précédemment, a démontré que les conditions réductrices conduisant au relargage des métaux se produisent en même temps qu'une augmentation de la température de l'eau et de la concentration en carbone organique dissous. Cela suggère le rôle déterminant des micro-organismes et de la variation de conditions de saturation des sols dans les mécanismes de relargage des métaux, et donc de la saisonnalité. La consommation d' O_2 par les micro-organismes comme accepteur d'électron dans leurs réactions cataboliques conduit à une diminution des concentrations en oxygène dans le milieu. Quand le milieu est devenu réducteur, les micro-organismes utilisent le Fer et le Mn des oxydes comme nouveaux accepteurs d'électrons, conduisant ainsi au relargage des métaux associés. De plus, les variations de la saturation en eau du sol conduisent à une alternance entre conditions réductrices et oxydantes. Enfin, l'augmentation des concentrations en carbone organique dissous résulte de la dégradation de la matière organique, et du relargage des métaux associés, par les micro-organismes présents dans la zone humide et de l'exsudation de composés organiques dissous par les végétaux.

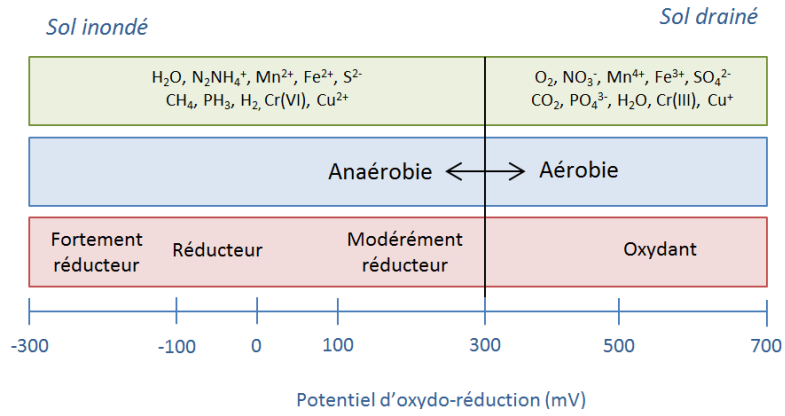


FIGURE 18 : RELATION ENTRE LES CONDITIONS HYDROLOGIQUES DU SOL, LE POTENTIEL REDOX, L'ACTIVITE MICROBIENNE ET LES FORMES REDOX DES PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES PRESENTS DANS LE SOL (D'APRES SIGG ET AL. (2000))

2.2.3. Que retenir des mécanismes de dépollution des ouvrages de gestion des eaux pluviales ?

Les polluants véhiculés par les eaux pluviales sont traités par différents mécanismes dans les ouvrages de gestion des eaux pluviales. Ils peuvent être décanté ou filtré mécaniquement (bassins de décantation ou d'infiltration), dégradé (molécules organiques), bioassimilé (micro-organismes, végétaux), volatilisé ou sorbé (métaux).

Ces mécanismes sont déterminés par la conception de l'ouvrage (dimensions, infiltration, végétation) et par les caractéristiques du polluant (K_{oc} , K_{ow} , solubilité).

La spéciation du polluant est déterminante pour son devenir dans l'ouvrage de traitement. Par exemple, les métaux en solution ou absorbés par les argiles sont très mobiles à moins mobiles alors que les métaux liés aux carbonates sont très peu mobiles. Chaque métal présente une spéciation différente et les schémas de spéciation sont spécifiques à la matrice étudiée. Connaître la spéciation des métaux permet d'appréhender les risques de relargage dans les ouvrages lors de changements physico-chimiques (augmentation de la concentration en sels, diminution du pH, changement du potentiel rédox).

Les métaux sont retrouvés en concentrations importantes dans les eaux pluviales et dans les ouvrages. La détermination de leur spéciation dans un ouvrage pourra permettre d'améliorer sa gestion en anticipant les périodes de risques de relargage dans le milieu naturel.

2.3. Bassin de dépollution

2.3.1. Classification

Les bassins de dépollution sont des ouvrages connectés au réseau séparatif pluvial. Ils stockent et traitent les eaux pluviales par décantation et/ou filtration avant de les restituer au milieu naturel.

Il existe plusieurs types de bassins de dépollution des eaux pluviales :

- les bassins secs, alimentés en eau seulement lors d'évènements pluvieux ;
- les bassins en eau, avec un volume permanent en eau renouvelé lors du déversement d'eaux de ruissellement ;
- les bassins étanches empêchant l'infiltration des eaux pendant leur stockage ;
- les bassins d'infiltration restituant les eaux pluviales à la nappe souterraine.

Leur volume spécifique varie selon la taille du bassin versant et donc du volume d'eau de ruissellement à stocker (de la dizaine au millier de m³). La taille des bassins varie aussi selon leur emplacement : ils sont de faible dimension à la source du ruissellement et de dimension plus importante à l'exutoire du réseau pluvial. Ils peuvent assurer seul le stockage et le traitement des eaux pluviales (Le Coustumer, 2008; Sebastian, 2013) ou fonctionner en association avec un autre ouvrage de traitement, comme par exemple un filtre planté de roseau (Schmitt, 2014).

2.3.2. Fonctionnement

Nous nous intéressons ici seulement aux bassins étanches et en eau. Les problématiques liées à la nature du substrat d'infiltration ne seront donc pas évoquées.

Les bassins de stockage sont dimensionnés pour stocker un volume d'eau donné et lui assurer un temps de séjour suffisamment important pour permettre la décantation de la pollution particulaire. Le comportement des particules est soumis à trois phénomènes dans les bassins de décantation (Sebastian, 2013) :

- Le transport des MES par advection (mouvement des particules avec le fluide), dispersion (mélange et homogénéisation des concentrations des particules dans la colonne d'eau) et sédimentation ;
- L'agglomération ou la désaggrégation des particules (mise en jeu du mouvement brownien et du cisaillement du fluide) ;
- La remise en suspension des particules.

2.3.3. Performances

Sebastian (2013) a recensé les efficacités événementielles des bassins de rétention de 9 études. Pour les MES, les efficacités varient entre 42 et 91 %. Pour les ETM, les efficacités varient en fonction du métal et de la géométrie de l'ouvrage. Les ETM étant majoritairement sur la phase particulaire, les efficacités événementielles peuvent atteindre 95% pour le Cd, le

Pb, le Zn et le Cu. Les données concernant les substances organiques sont plus rares, et les études portant sur l'abattement de ces substances montrent que les efficacités sont très variables. (<0 à plus de 80% d'efficacité événementielle pour les HAP). Les valeurs négatives s'expliquent par une remise en suspension des MES accumulées au fond des ouvrages.

Les performances de décantation dépendent de nombreux facteurs : les caractéristiques des particules polluantes (fonction des caractéristiques du bassin versant et de la pluie), le fonctionnement de l'ouvrage qui dépend de sa conception (Bressy, 2010), des concentrations en entrée (plus les concentrations sont élevées et plus la performance de l'ouvrage sera bonne) mais aussi de la saison. En effet, Semadeni-Davies (2006) a démontré que les performances des bassins de rétention étaient différentes en été et en hiver. Elles sont plus faibles en hiver à cause des effets combinés des faibles températures de l'eau, du gel des bassins et du sel utilisé pour le déneigement des surfaces urbaines.

2.4. Filtres plantés de roseaux verticaux sub-surfaciques

Les filtres plantés de roseaux (FPR) sont utilisés depuis les années 90 pour le traitement des eaux usées. Depuis quelques années, leur utilisation est étendue aux eaux pluviales dans le cadre de déversoirs d'orage (mélange d'eaux usées et pluviales) et de techniques alternatives de gestion des eaux pluviales (eaux pluviales strictes, à la source de l'émission des eaux pluviales ou à l'exutoire du réseau séparatif pluvial).

Les informations concernant les filtres plantés de roseaux sont issues du guide technique du projet Systèmes Extensifs pour la Gestion et le Traitement des Eaux Urbaines de temps de Pluie » (SEGTEUP, 2013).

2.4.1. Classification et fonctionnement

2.4.1.1. Définition et classification

Les FPR sont des ouvrages d'épuration des eaux constitués de graviers ou de sable de granulométrie différentes. Ils sont plantés de macrophytes à leur surface. Leurs fonctions sont hydraulique (atténuer les pics de débit en stockant les eaux pluviales) et physico-chimique (assurer la filtration et un temps de contact suffisant pour obtenir un bon abattement de la pollution des eaux pluviales).

Les FPR sont à écoulement horizontal ou vertical. Dans le cas d'un FPR à écoulement vertical, l'eau est répartie uniformément à la surface du filtre et s'écoule verticalement à travers une succession de couches de matériaux à granulométrie croissante (Figure 19). Le filtre est un milieu variablement saturé et aéré passivement grâce à des puits d'aération réparti sur l'ensemble du filtre.

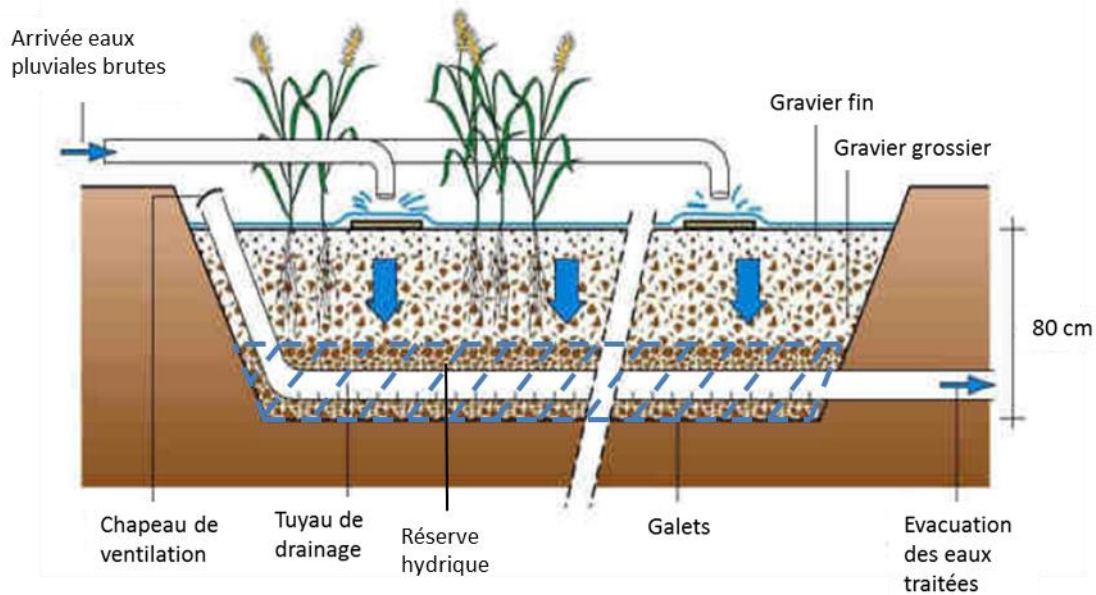


FIGURE 19: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN FILTRE PLANTE DE ROSEAUX A ECOULEMENT VERTICAL DANS LE CONTEXTE PLUVIAL (D'APRES GRISON, 1999)

2.4.1.2. *Hydraulique*

L'écoulement dans le filtre est gravitaire. Il dépend de ses caractéristiques (liées aux matériaux utilisés et à la conception de l'ouvrage) qui sont : la perméabilité du milieu, le débit de régulation de drainage et la présence d'une réserve d'eau au fond du filtre. L'historique de fonctionnement du filtre influe aussi sur les écoulements (état de saturation, colmatage, rhizosphère). Enfin, l'hydraulique du filtre dépend des caractéristiques de la pluie en entrée et du réseau (intensité de la pluie, débit en entrée du filtre).

Plusieurs phases hydrauliques ont lieu lors du déversement du volume d'eau pluviale dans le filtre (SEGTEUP, 2013) :

1. Phase de saturation progressive du fond du filtre. La vitesse de saturation dépend de l'état initial du filtre et de la dynamique de l'épisode pluvieux. De plus, la répartition du volume d'eau à la surface du filtre n'est pas homogène et les racines de la végétation à la surface du filtre peuvent créer des passages préférentiels ;
2. Phase de saturation complète et de flacage à la surface du filtre (stockage d'eau). La durée de cette phase impacte la teneur en oxygène dissous dans le filtre et est fonction du débit de drainage ;
3. Phase de désaturation et de réoxygénation du filtre. La durée de cette phase dépend du débit de drainage dans un premier temps puis des forces capillaires ;
4. Phase sèche avec un mouvement ascendant de l'eau par capillarité causé par l'évapotranspiration des roseaux.

2.4.1.3. Rôle des roseaux

Les roseaux plantés dans les filtres sont majoritairement des *Phragmites australis* en Europe et des *Typha latifolia* aux Etats-Unis. Bien qu'ils utilisent des nutriments pour leur développement et qu'ils fixent des métaux dans leur rhizosphère, les concentrations retrouvées dans les roseaux sont négligeables par rapport aux charges apportées (Schmitt, 2014). Leur rôle dans les FPR n'est donc pas la phytoremédiation. Leur action principale dans le filtre est mécanique : le développement de leurs rhizomes dans la surface du filtre permet d'assurer sa perméabilité, de développer des chemins préférentiels pour l'écoulement de l'eau, d'aider à l'oxygénation du milieu en temps sec et enfin d'être le support d'une population bactérienne retenant les polluants métalliques et dégradants certains polluants organiques.

2.4.1.4. Processus de traitement

Dans les FPR, les polluants particulaires sont traités par filtration mécanique alors que les polluants dissous sont sorbés par le substrat (composé de minéraux, de matière organique et de micro-organismes) ou bio-assimilés par les plantes et les micro-organismes reliés aux racines. Par exemple, la matière organique dissoute est dégradée par la biomasse bactérienne fixée sur le support filtrant et les racines des roseaux. La prépondérance d'un mécanisme sur l'autre dépend des caractéristiques physico-chimiques du polluant. Les polluants avec un $\log K_{ow}$ élevé seront bioaccumulés dans les plantes du filtre (alkylphénols) alors que ceux avec un $\log K_{oc}$ élevé se lieront de préférence au substrat du filtre (HAP) (INERIS, 2005a).

Le traitement de l'azote organique nécessite une alternance des conditions en aérobie pour la nitrification et des conditions en anoxie pour la dénitrification. L'azote organique est apporté dans le filtre lors de l'alimentation en eaux pluviales : le filtre peut alors être saturé et le milieu désoxygéné. La nitrification de l'azote ammoniacal n'est donc pas possible durant la période de saturation du filtre. Afin de remédier à ce problème, de la zéolite (minéral microporeux) est en général mélangée avec le sable du filtre lors de sa construction. La zéolite absorbe l'azote ammoniacal pendant la phase d'alimentation du filtre et le stocke en attendant la période de temps sec, où le filtre sera oxygéné (par convection et diffusion de l'oxygène).

2.4.2. Performances

Il existe peu de données concernant les performances des filtres plantés de roseaux verticaux dans le cadre des eaux pluviales strictes. (Schmitt, 2014) a étudié en France un filtre planté de roseaux vertical précédé d'une mare de décantation, traitant des eaux pluviales strictes issues d'un bassin versant résidentiel. Les rendements observés sur la filière sont compris entre 60 et 99% pour tous les paramètres étudiés (Table 30). Terzakis et al. (2008) ont étudié deux filtres plantés de roseaux verticaux en Grèce traitant des eaux pluviales strictes issues d'une autoroute. La première filière (filtre 1) est dimensionnée pour un temps de séjour de 12h et la seconde (filtre 2) pour un temps de séjour de 24h. Les

performances des deux filtres sont très bonnes pour tous les paramètres (>40%), excepté pour les Cr, Ni et Pb.

Les performances des filtres devraient intuitivement dépendre du temps de contact des eaux pluviales avec le substrat du filtre, afin de favoriser les interactions entre les polluants et le substrat. Pourtant, l'étude de Terzakis a montré qu'il n'existait pas de différence statistiquement significative pour les performances de traitement entre un temps de séjour de 12h et un temps de séjour de 24h.

TABLE 30 : RENDEMENTS DE DEUX FILIERES DE FILTRES PLANTES DE ROSEAUX TRAITANT DES EAUX PLUVIALES STRICTES (SCHMITT, 2014; TERZAKIS ET AL., 2008)

	Terzakis, 2008 - Filtre 1	Terzakis, 2008 - Filtre 2	Schmitt, 2014
DCO	40 %	44,5 %	-
MES	85 %	88,5 %	-
N	43,5 %	46,5 %	74 %
NH4	-	-	73 %
NO2	-	-	64 %
NO3	46 %	52,5 %	84 %
P	53,5 %	59,5 %	92 %
Cu	33 %	39 %	87 %
Cr	-	-	88 %
Ni	20 %	14,5 %	-
Pb	25 %	42 %	91 %
Zn	50 %	61 %	99 %
HAP (16)	49 %	58 %	-

2.5. Que retenir du fonctionnement des bassins de décantation et des filtres plantés de roseaux ?

Les bassins de stockage des eaux pluviales existent sous différentes formes : bassin de retenue, bassin de retenue et d'infiltration et bassin de décantation. Les performances de ces ouvrages dans le contexte pluvial sont très variables à cause des risques de remis en suspension des sédiments stockés au fond.

Les filtres plantés de roseaux à écoulement vertical filtrent mécaniquement les polluants particuliers et sorbent les polluants dissous. Les performances des FPR sont très bonnes pour la majorité des polluants.

2.6. Vieillessement des filières de traitement rustique

2.6.1. Accumulation de sédiments dans les ouvrages

Les ouvrages de gestion des eaux pluviales sont sujets à l'accumulation des sédiments. C'est l'objectif des bassins ou des mares de décantation : ils sont dimensionnés pour retenir la pollution particulaire, qui sédimente au fond de l'ouvrage. Au cours des années d'utilisation, une couche de sédiments se forme, alimentée par les déversements successifs de RUTP et par la biomasse en décomposition (végétaux, algues, micro-organismes). Sa vitesse de formation dépend des apports en sédiments liés au bassin versant, de la nature des particules, de la configuration de l'ouvrage de stockage et son hydrodynamique (Sebastian, 2013). Bien que les sédiments au fond du bassin participent au traitement des eaux pluviales (complexation des métaux avec la matière organique dans les sédiments par exemple), l'augmentation de leur volume peut poser problème pour le bon fonctionnement de l'ouvrage. En effet, l'augmentation du volume de sédiments implique la diminution du volume utile de stockage pour l'eau. Dans les ouvrages à grande surface, la répartition des sédiments peut être hétérogène, selon l'hydraulique.

Les ouvrages de filtration stockent aussi des volumes de sédiments à leur surface. En filtrant la pollution particulaire, l'ouvrage retient à sa surface les sédiments à granulométrie supérieure à celle du substrat. Comme pour les ouvrages de décantation, cette couche de sédiment intervient dans l'efficacité de l'ouvrage car elle contient de la MO. Mais le risque dans le cas des ouvrages de filtration est le colmatage : une épaisseur trop importante de sédiment à la surface peut empêcher l'infiltration des eaux pluviales. Le colmatage sera abordé plus précisément par la suite (§2.6.3).

L'évaluation de l'épaisseur de sédiments au fond des ouvrages d'infiltration permet d'évaluer les risques de colmatage. Le Coustumer (2008) a estimé que le taux d'accumulation moyen annuel à la surface d'un ouvrage d'infiltration des eaux de ruissellement en France est compris entre 1 et 3,5mm. Färm (2001) a étudié les sédiments d'un bassin de retenue en Suède récoltant les eaux pluviales d'un bassin versant autoroutier. Après 18 mois de fonctionnement, le bassin a accumulé une épaisseur de 5 à 8 cm de sédiments en entrée et 1,5cm en sortie. En entrée, l'épaisseur de sédiments a donc augmenté en moyenne de 0,4cm/mois. En 20 ans, le bassin aura potentiellement accumulé 1 mètre de sédiments.

Au regard du nombre d'ouvrages de gestion des eaux pluviales existant, peu d'études existent sur l'évaluation des volumes de sédiments stockés. La quantification précise des volumes de sédiments présents dans les ouvrages est difficile à obtenir. En effet, la plupart des ouvrages sont en eau, ce qui rend l'estimation des volumes compliquée (Ruban et al., 2003). De plus, les ouvrages sont gérés par des gestionnaires très divers (directions départementales de l'équipement, collectivités locales, sociétés d'autoroutes, etc.). Néanmoins, une estimation des volumes de sédiments produits par les ouvrages a été

réalisée par Ruban et al. (2003). A l'échelle nationale, 39 745m³ de sédiments sont produits par les bassins de routes nationales et 55 000 m³ par les bassins autoroutiers en un an.

Ce stockage important de sédiments dans les ouvrages implique un entretien par curage, et une gestion des boues récoltées. Les boues ne font pas l'objet de réglementation spécifique. Elles peuvent être revalorisées, par exemple en remblai, ou stockées en déchetterie. Selon leurs caractéristiques, les boues peuvent être utilisées comme remblai routier, remblai de canalisation ou pour le remodelage de terrain (Hébrard-Labit, 2014). Si les concentrations en polluants sont trop élevées, les produits de curage ne peuvent pas être valorisés. Ils sont alors considérés comme déchets ultimes et peuvent être stockés dans les déchetteries, si leur siccité est inférieure à 30% (RF, 2002). Les boues de curage sont en général assimilées aux déchets de catégories D qui comprennent « les boues et matières de curage et de dragage des cours d'eau et des bassins fortement évolutifs, lorsqu'elles ne présentent pas de caractère spécial ».

2.6.2. Accumulation de micropolluants

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les ouvrages de gestion des eaux pluviales stockaient des volumes importants de sédiments. Ces sédiments contiennent des micropolluants, fixés sur les MES ou la MO par exemple. Parmi ces polluants, les métaux et les HAP sont ceux retrouvés en plus grande quantité.

Le Coustumer (2008) a étudié l'évolution des masses de métaux dans les sédiments du bassin d'infiltration « Django Rheinhardt » à Lyon. Ce bassin draine un bassin versant industriel et est précédé d'un bassin de décantation. L'évaluation des masses de Cu, Pb et Zn a été réalisée pendant 2 ans : en 2005 (soit après 20 ans de fonctionnement du bassin), en 2006 et en 2007 (Figure 20). En deux ans, Le Coustumer a observé une augmentation de 50% de la masse de Cu, 70% de la masse de Pb et 30% de la masse de Zn. En 2007, les quantités de métaux varient entre 50kg (Cu) et 300kg (Zn). Les quantités de métaux stockées par les ouvrages d'infiltration sont donc très importantes, bien que ce ne soit pas leur fonction première (ce stockage devrait être assuré par le bassin de décantation à l'amont).

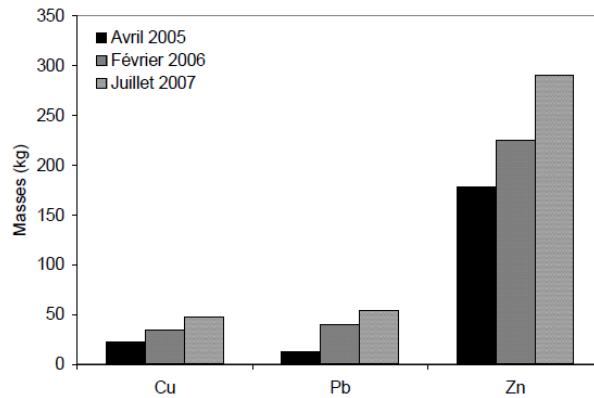


FIGURE 20 : EVOLUTION DES MASSES DE METAUX DANS LA COUCHE SUPERIEURE D'UN BASSIN D'INFILTRATION (LE COUSTOMER, 2008)

Les micropolluants sont stockés à la surface de l'ouvrage de filtration. (Datry et al., 2003) et (Dechesne et al., 2004) ont montré que les métaux et les HAP étaient stockés majoritairement dans les 30 premiers centimètres du substrat dans des ouvrages en fonctionnement depuis respectivement 30 et 14 ans.

La Figure 21 présente les résultats de Deschenes pour le zinc, le plomb et les hydrocarbures dans différentes zones de l'ouvrage. Les teneurs en micropolluants sont très variables selon les points de prélèvements (pour le zinc, 250mg/kg au point 1 et 1800mg/kg au point 7). De plus, pour la majorité des points de prélèvements, les teneurs en micropolluants sont les plus importantes dans les 30 premiers centimètres de filtre. Ceci signifie que les ouvrages stockent des grandes quantités de micropolluants, dans des zones localisées et à leur surface.

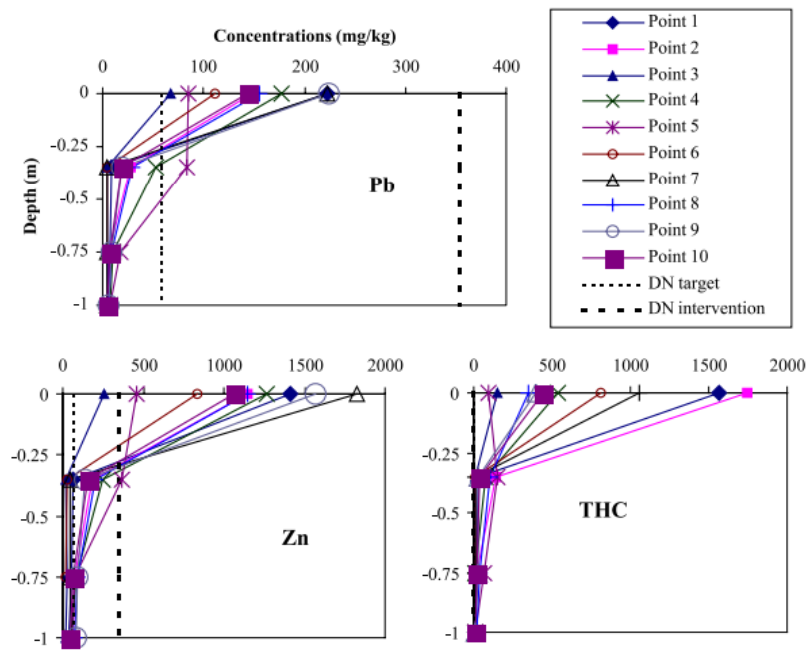


FIGURE 21: PROFILS DE CONCENTRATION DU ZINC, DU PLOMB ET DES HYDROCARBURES (THC) DANS LE SOL D'UN BASSIN D'INFILTRATION DES EAUX PLUVIALES (DECHESNE ET AL., 2004)

D'après Chebbo et al. (1995), cette accumulation de micropolluant en surface des ouvrages de filtration s'explique par la taille des sédiments dans le contexte pluvial. 80% des particules sédimentaires pluviales ont un diamètre inférieur à 100 μ m et ces 80% contiennent 70 à 80% de la micropollution. Les polluants sont fixés aux particules les plus fines, qui sont filtrées par les premiers centimètres des filtres.

2.6.3. Colmatage des dispositifs d'infiltration

2.6.3.1. Définition du colmatage

Le colmatage correspond à une diminution de la conductivité hydraulique ou de la porosité d'un sol (Le Coustumer, 2008). Dans les ouvrages d'infiltration, le processus de colmatage diffère selon la nature de l'ouvrage, sa conception, la qualité des eaux pluviales, le type de substrat du filtre et des conditions de sollicitation du système (Gonzalez-Merchan, 2012).

2.6.3.2. Différents types de colmatage

La diminution de la conductivité hydraulique d'un ouvrage d'infiltration peut être causée par différents types de colmatage (Gonzalez-Merchan, 2012; Le Coustumer, 2008) :

- Colmatage physique (ou mécanique): les dépôts de particules en surface et dans les interstices du milieu poreux créent un matelas colmaté sur la surface du filtre. En effet, les particules au plus grand diamètre s'accumulent à la surface du substrat ou dans les premiers centimètres de sol. Cette accumulation dépend de la concentration en sédiments des eaux pluviales et de la granulométrie des sédiments et du substrat.

- Colmatage biologique : il est lié à l'accumulation de matière organique dégradée ou vivante dans le milieu poreux et au développement de micro-organismes dans le sol, causé par cet apport en matière organique. La production de biomasse dépend de la concentration en matière organique des eaux pluviales, des variations des conditions d'humidité du sol ainsi que les conditions climatiques (température, ensoleillement).
- Colmatage chimique : il se produit dans le milieu poreux et est le résultat de la précipitation de carbonate de calcium (CaCO_3) et de la dissolution de minéraux qui peuvent altérer significativement la porosité et la perméabilité du sol.
- Colmatage lié à des raisons diverses : compactage du sol et développement de certaines plantes.

2.6.3.3. Facteurs influençant le colmatage

Le colmatage est favorisé par les facteurs suivants :

- La nature du substrat filtrant (granulométrie, porosité) ;
- Le volume d'eau transitant dans le filtre ;
- La charge en MES et la taille des particules dans ce volume d'eau ;
- La charge de MO apportée par l'eau et l'importance de la biomasse en surface du filtre (plantes, développement de micro-organismes) ;
- L'alternance entre période de temps sec et de temps de pluie : les périodes de temps sec permettent au système de restaurer en partie sa conductivité initiale en diminuant l'activité bactérienne en surface du filtre ;
- La température : la MO est dégradée rapidement avec des températures élevées, mais la biomasse se forme plus rapidement.

2.6.3.4. Rôle de la végétation

La végétation est essentielle au maintien de la conductivité hydraulique dans les ouvrages d'infiltration. D'après une synthèse bibliographique de Le Coustumer (2008), les sols végétalisés ont une conductivité hydraulique supérieure à un sol nu. Les racines des plantes créent des chemins préférentiels d'écoulement dans le substrat filtrant. Pendant l'établissement des racines, la conductivité du milieu diminue car les racines remplissent les macropores, qui se récréent quand elles meurent. Ce phénomène dépend du type de plante : les espèces à racines fines diminuent la conductivité hydraulique du sol car elles créent un tapis épais à la surface et remplissent l'espace poral en créant de la matière organique. Les racines plus grosses poussent plus profondément dans le sol et créent des canaux où l'eau pourra s'écouler en profondeur.

2.6.3.5. Avènement du colmatage dans les systèmes d'infiltration des eaux pluviales

Le colmatage des systèmes d'infiltration des eaux pluviales (bassin d'infiltration, noue végétalisée, filtre planté de roseaux) est un enjeu pour leur bon fonctionnement. En effet, certains bassins d'infiltration permettent de recharger des nappes phréatiques. De plus, les systèmes filtrant permettent de traiter les eaux pluviales. Le bon écoulement des eaux

M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

pluviales est donc nécessaire. Certains systèmes d'infiltration sont en fonctionnement depuis des dizaines d'années, et au vu des charges de sédiments transitant par ces ouvrages, les risques de colmatage sont réels.

2.6.3.5.1. Méthodes de mesure du colmatage

L'évaluation du colmatage *in situ* peut être réalisée en surface de l'ouvrage à l'aide d'infiltromètres à anneau simple (Reynolds and Elrick, 1990) ou à anneau double (Bois et al., 2015a). L'infiltromètre à anneau simple ou double est enfoncé dans le sol, mis à nu sans déstructurer le milieu poreux et le système racinaire, à une profondeur faible (5 à 10cm, selon le système). Les anneaux sont mis en eau, et le débit d'infiltration est quantifié par mesure de la diminution de la hauteur d'eau et chronométrage simultané. La vitesse d'infiltration mesurée peut être comparée à la vitesse d'infiltration initiale de l'ouvrage, si elle a été évaluée en début de fonctionnement. Il est aussi possible de mesurer le colmatage en profondeur du système d'infiltration par la méthode de Daniel (1989) inspirée du principe de la lysimétrie. Nous ne développerons pas ce point car ce sont seulement les premiers centimètres du substrat filtrant qui déterminent la capacité d'infiltration de l'ouvrage dans le contexte pluvial. Ces méthodes nécessitent que l'ouvrage soit à sec et de pouvoir mettre à nu le sol à plusieurs endroits sur une surface de l'ordre du m².

L'évaluation du colmatage peut aussi être réalisée en laboratoire à l'aide du test de Grant, utilisé majoritairement dans le contexte des eaux usées (Bois et al., 2015a; Cooper et al., 1996; LIENARD et al., 2000). Ce test permet de déterminer la vitesse d'infiltration du sol (après prélèvement sur site) à l'aide d'une colonne d'infiltration. Néanmoins, cette méthode est plus invasive que les méthodes *in situ* (destruction du substrat pour le prélèvement).

2.6.3.5.2. Colmatage des ouvrages de filtration

Le colmatage des FPR traitant les eaux pluviales est un sujet très peu étudié, nous n'avons d'ailleurs pas trouvé d'études *in situ* à ce sujet. Néanmoins, le colmatage est largement étudié pour les FPR traitant les eaux usées (Bois et al., 2015a; Langergraber et al., 2003; Winter and Goetz, 2003), pour les pilotes de FPR pluviaux en laboratoire (Tang et al., 2017) et pour les autres systèmes de filtration des eaux pluviales en site réel (Barraud et al., 1999; Dechesne, 2002; Detay et al., 1994; Le Coustumer, 2008; Mauclair et al., 2004; Mousavi and Rezai, 1999; Schuh, 1990; Winter and Goetz, 2003). Les études portant sur l'évaluation du colmatage pour différents ouvrages de filtration *in situ* sont présentés dans la Table 21. Les auteurs ont mis en évidence que :

- L'état de colmatage des ouvrages n'est pas fonction de leur âge : des bassins en fonctionnement depuis 10 à 20 ans ne présentent aucun signe de colmatage (Dechesne, 2002) alors qu'un ouvrage plus récent est colmaté (Le Coustumer, 2008);
- Il existe un lien entre la sollicitation de l'ouvrage, le choix de la végétation dans l'ouvrage et l'état de colmatage (Le Coustumer, 2008) ;
- Le colmatage est variable en fonction des saisons (Schuh, 1990) ;

- Le colmatage est localisé dans les premiers centimètres du substrat filtrant (Mousavi and Rezai, 1999; Schuh, 1990) et hétérogène sur l'ensemble de la surface de l'ouvrage (Dechesne, 2002; Schuh, 1990);
- Les MES sont responsables du colmatage des 10 premiers centimètres du sol, la biomasse (biofilm) est responsable du colmatage plus profond (Mauclaire et al., 2004) ;
- Le curage des 15 premiers centimètres de la surface de l'ouvrage d'infiltration permet de retrouver la conductivité initiale (Mousavi and Rezai, 1999).

Le colmatage est un phénomène difficile à appréhender : il est fonction de la sollicitation de l'ouvrage qui dépend des conditions hydrauliques, est variable au sein même de la surface du système et évolue dans le temps. Afin d'appréhender le colmatage des ouvrages de filtration, il est donc nécessaire de réaliser des mesures à différentes localisation du système et d'effectuer un suivi régulier au fil des saisons.

TABLE 31: ETUDES DU COLMATAGE DES OUVRAGES DE FILTRATION IN SITU

Auteur	Objectif	Durée	Ouvrage	Age de fonctionnement	Mise en eau	Type d'effluent	Sol	Résultats
Schuh, 1990	Profondeur, cause et effets hydrauliques du colmatage + variations saisonnières	3 campagnes de 25 jours	15x15m bassin de recharge de nappe	0	Permanente	Eau turbide de rivière	Sable	Vitesse infiltration en automne divisée par deux par rapport au printemps, résistance hydraulique très faible dans les 8 premiers cm de sol et diminuent jusqu'à 30 cm, bassin à sec pendant 10 jours permet de retrouver la conductivité hydraulique initiale, colmatage plus important en entrée et aux points bas de l'ouvrage
Mousavi and Rezai, 1999	Evaluation de 4 méthodes de décolmatage	-	Bassin de recharge	5, 10 et 13 ans	Permanente	Eau de rivière	Sable	La conductivité hydraulique mesurée avant décolmatage est en moyenne égale à 20% de la conductivité initiale. Les expériences de décolmatage montrent que décaper 5 cm de sol permet d'atteindre 40% de la capacité initiale, et 15 cm 68% de la capacité initiale.
Dechesne, 2002	Etude du colmatage	-	4 Bassins d'infiltration	10, 14,15 et 21 ans	Ponctuelle	Eau pluviale	Fluvio-glaciaire	Les ouvrages ne sont pas colmatés. Il n'existe pas de relation entre l'âge de l'ouvrage et sa capacité d'infiltration.
Mauclaire et al., 2004	Influence de l'effluent sur le colmatage	-	Filtre à sable	2,5 ans	Permanente	Eau potable	Sable	La concentration en MES des eaux est très faible ($\approx 0,4$ mg/l). Les MES peuvent remplir au maximum 7% du volume des pores dans les 10 premiers cm du filtre. Il n'y a pas de précipitation de CaCO_3 . La biomasse réduit l'espace poral d'au moins 7%, dans les couches en surface mais aussi plus profondes.
Le Coustumer, 2008	Mise en évidence du colmatage	3 ans	1 bassin d'infiltration		Ponctuelle	Eau pluviale		Le colmatage a été mis en évidence: réduction par deux de la capacité d'infiltration en 2 ans. Lien entre sollicitation de l'ouvrage et colmatage. Le choix de la végétation permet de restaurer la conductivité initiale.

2.6.4. Impacts des variations saisonnières sur l'efficacité de traitement des ouvrages

Le fonctionnement des ouvrages de gestion des eaux pluviales dépend des conditions climatiques et des saisons. En effet, l'alimentation en eau des ouvrages est intermittente et dépend des événements pluvieux. Ils peuvent être alimentés en eau fréquemment ou alors être à sec pendant des périodes prolongées. De plus, les performances de traitement des polluants de ces ouvrages dépendent en partie de la végétation. Les plantes alternent les périodes de croissance et de sénescence, ce qui peut avoir des conséquences sur le traitement. Enfin, l'usage des bassins versants, et donc la qualité des eaux pluviales, est variable selon les saisons.

2.6.4.1. Alternance entre périodes de temps sec et de temps de pluie

Blecken et al. (2009) ont étudié l'impact des périodes de temps sec prolongées sur les performances d'abattement des métaux de biofiltres en laboratoire. Le suivi de 18 biofiltres a permis de mettre en évidence que les périodes de temps sec supérieures à 3 semaines affectaient de manière significative l'abattement des métaux par les biofiltres. Il existe une régression linéaire entre la concentration en métal en sortie de biofiltre et la période de temps sec précédent l'évènement pluvieux. Cette étude a aussi démontré l'utilité d'une zone immergée au fond du filtre. La réserve d'eau permet de réduire l'effet négatif de la durée de la période de temps sec pour le Cu et le supprimer pour le Pb. Bien que cette étude soit réalisée en laboratoire et non sur site réel, elle permet de démontrer l'impact possible des périodes de temps sec sur les performances de traitement des systèmes d'infiltration. Nous n'avons pas trouvé d'étude équivalente sur site réel.

2.6.4.2. Changements saisonniers dans l'usage du bassin versant amont

Semadeni-Davies (2006) a comparé l'abattement des métaux (Cu, Cd, Pb, Zn) et des MES dans un bassin de décantation des eaux pluviales entre différentes saisons (hiver, printemps, été). L'étude est réalisée en Suède, où les sels de déneigement sont utilisés en hiver et au printemps. Semadeni-Davies a démontré que les performances du bassin étaient plus faibles en hiver et au printemps, en lien avec l'utilisation de sels de déneigement. De plus, le bassin de décantation est une source de Pb, Zn et MES pendant cette période. Dans ce cas, l'usage du bassin versant amont en hiver (utilisation de sel de déneigement) induit des changements de conditions physico-chimiques qui permettent le relargage de certains polluants par l'ouvrage.

2.6.4.3. Alternance entre croissance et sénescence des plantes

Au cours de ces travaux de thèse, Saulais (2011) a étudié l'impact de l'alternance entre la croissance et la sénescence des végétaux sur le fonctionnement de bassins d'infiltrations. Trois périodes de la vie de l'ouvrage ont été identifiées :

- La **fin de la période estivale** (pic de croissance de la plante) : au cours de cette période, les teneurs en nitrates et en sulfates augmentent dans le sol. Les métaux sont majoritairement liés à la matière organique par complexation ;
- La **période hivernale** (sénescence de la plante) : les métaux sont moins mobiles et moins liés à la matière organique. Saulais fait l'hypothèse que la matière organique évolue et est plus condensée, piégeant ainsi les métaux ;
- La **période estivale** (croissance de la plante) : la texture du sol évolue et est plus fine, la teneur en métaux augmente.

La Figure 22 résume les résultats obtenus par Saulais sur l'impact de l'alternance entre croissance et sénescence des plantes sur les caractéristiques du sol des ouvrages de gestion des eaux pluviales.

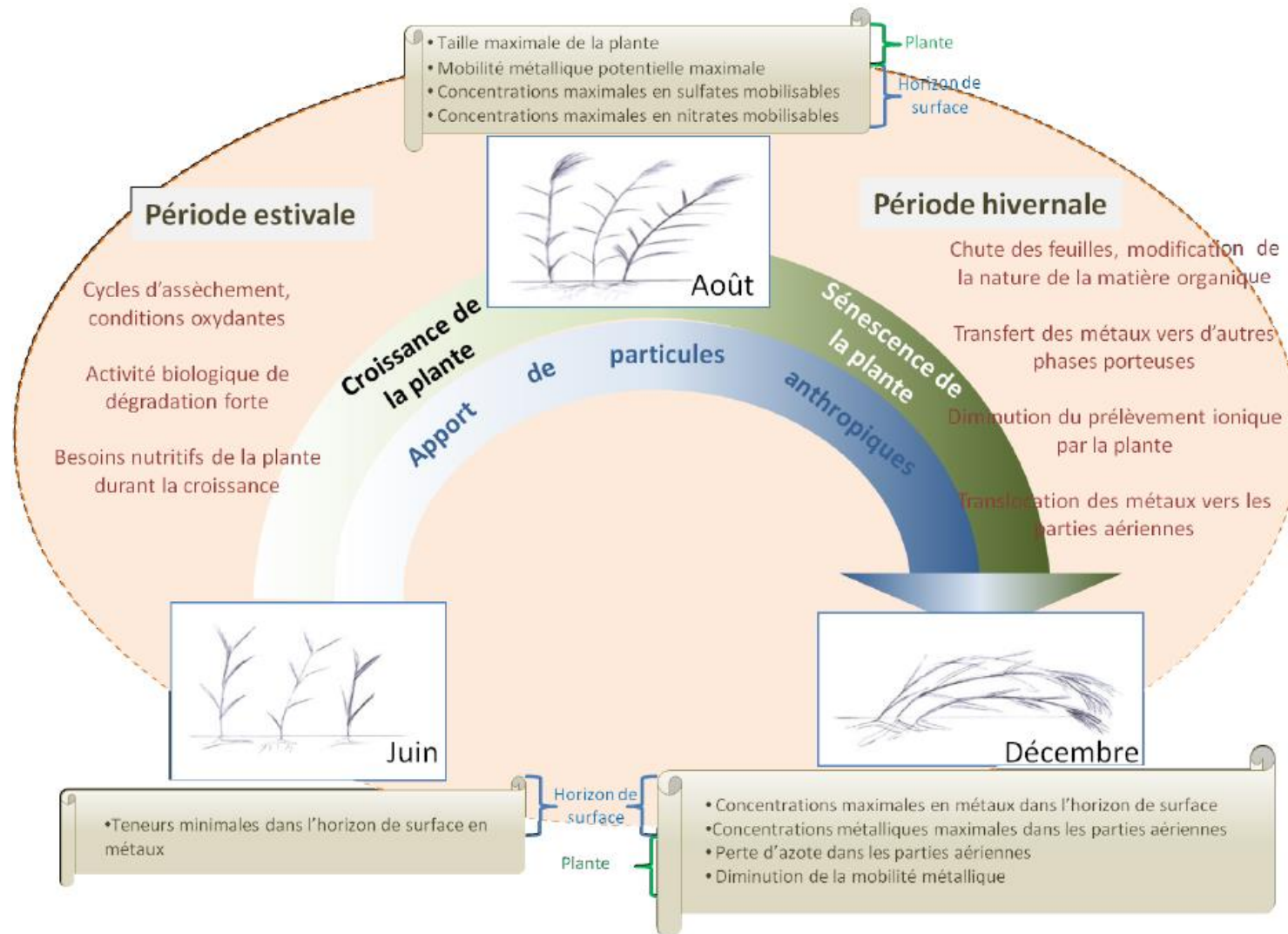


FIGURE 22 : EVOLUTIONS SAISONNIERES DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DANS LE SOL DES OUVRAGES DE GESTION DES EAUX PLUVIALES (SAULAIS, 2011)

2.6.5. Que retenir sur le vieillissement des filières de traitement rustique ?

Les filières rustiques (bassin d'infiltration, filtre planté de roseaux, bassin de décantation, etc.) sont utilisées depuis des dizaines d'années pour la gestion des eaux pluviales. Ces ouvrages sont sujets à l'accumulation de sédiments : cette augmentation de la quantité de sédiments implique une diminution du volume utile de stockage d'eau et des risques de colmatage. Certains ouvrages d'infiltration présentent une vitesse d'accumulation de sédiments de 0,4 cm/mois. Les micropolluants sont stockés à la surface des ouvrages de filtration, majoritairement dans les 30 premiers centimètres. Ce stockage important nécessite un entretien par curage, et une gestion des boues récoltées.

La diminution de la conductivité hydraulique d'un ouvrage d'infiltration peut être causée par un colmatage physique (dépôts de particules en surface et dans les interstices du milieu poreux), biologique (accumulation de matière organique et développement de micro-organismes) et chimique (précipitation de carbonate de calcium). La végétation est essentielle au maintien de la conductivité hydraulique dans les ouvrages d'infiltration. L'état de colmatage des ouvrages n'est pas fonction de leur âge, dépend de sa sollicitation et du choix de la végétation et est variable en fonction des saisons. Le colmatage est localisé dans les premiers centimètres du substrat et est hétérogène sur l'ensemble de la surface de l'ouvrage. Il est causé par les MES dans les 10 premiers centimètres du sol et par la biomasse plus profondément. Le curage des 15 premiers centimètres de la surface de l'ouvrage d'infiltration permet de retrouver la conductivité initiale.

Le fonctionnement des ouvrages est impacté par les conditions climatiques et des saisons. En effet, les périodes de temps sec prolongées (3 semaines ou plus) affectent l'abatement en métaux des ouvrages. De plus, en hiver, l'utilisation de sels de déneigement sur les bassins versants provoque le relargage de métaux dans les eaux traitées par les ouvrages. Enfin, l'alternance des périodes de croissance (printemps/été) et de sénescence (automne/hiver) des végétaux influent sur les performances des systèmes d'infiltration.

Les filières rustiques sont bien sujettes aux signes de vieillissement d'ouvrage de traitement (comblement, colmatage) et leurs performances sont variables en fonction des échelles de temps long. Il est donc important d'étudier les ouvrages de traitement des eaux pluviales sur des échelles de temps supérieures à l'évènement pluvieux simple (mois/saison/année) afin d'identifier ces phénomènes.

Chapitre 3 - Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts

3.	Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par les rejets pluviaux stricts	110
3.1.	Différentes approches de modélisation	110
3.2.	Echelles de temps et d'espace.....	111
3.3.	Modélisation des flux issus d'un bassin versant	112
3.4.	Modélisation des écoulements verticaux non saturés dans un filtre planté de roseaux vertical.....	113
3.4.1.	Modèles de l'hydrodynamique dans un milieu poreux non saturé.....	117
3.4.2.	Description du milieu poreux non saturé.....	120
3.5.	Que retenir sur la modélisation des écoulements dans un filtre planté de roseaux à écoulement vertical ?	122

3. Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par les rejets pluviaux stricts

D'après Dechesne (2002), un modèle est un « ensemble de représentations mathématiques construites afin de reproduire une situation concrète, pouvant servir à l'analyse ou aux prédictions sur des événements. C'est une description simplifiée de la réalité basée sur des paramètres considérés pertinents. Les résultats du modèle sont dépendant des entrées du modèle ». Modéliser les flux de micropolluants en sortie du bassin versant et les écoulements dans le filtre planté de roseaux est donc un moyen de décrire, comprendre et prédire le fonctionnement du système de traitement. La modélisation permet de tester des hypothèses de fonctionnement, de conception et de dimensionnement sans nécessiter une étude sur pilote.

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux différentes approches de modélisation, qui sont fonctions des objectifs visés, aux considérations d'échelles de temps et d'espace, aux différents modèles hydrologiques et enfin aux modèles d'écoulement dans les filtres plantés de roseaux.

3.1. Différentes approches de modélisation

Selon les objectifs de l'étude, les besoins de précision et la complexité du système étudié, différentes approches de modélisation peuvent être adoptées (Dechesne, 2002; Fournel, 2012) :

- **Modèle conceptuel/modèle empirique** : les *modèles conceptuels* représentent le fonctionnement d'un système en utilisant des concepts simples. L'objectif n'est pas de représenter de manière précise le fonctionnement du système mais son fonctionnement global. Ces modèles sont nommés « boîtes noires » ou « black box ». Ils sont robustes, reproduisent bien des systèmes complexes et nécessitent un nombre de paramètres limités en entrée. De ce fait, ils sont souvent utilisés en hydrologie urbaine. Les *modèles empiriques* sont élaborés à partir d'observation et d'expérimentation. Ils sont simples mais valables uniquement pour les conditions d'application dans lesquels ils ont été développés. La connaissance du contexte et des conditions expérimentales est essentielle pour une bonne utilisation de ces modèles.
- **Modèle déterministe/modèle stochastique** : les *modèles déterministes* considèrent que les paramètres et variables opérationnelles du système et les équations qui les relient sont déterminés ou déterminables. Au contraire des modèles déterministes, les *modèles stochastiques ou probabilistes* considèrent que les paramètres et variables opérationnelles du système et les équations qui les relient peuvent être incertaines. Chaque grandeur est associée à un nombre fini ou infini de valeurs probables auxquelles sont attachées une probabilité ou une loi de probabilité. Ces modèles sont utilisés en cas de phénomène aléatoire ou de système complexe. Ils permettent d'obtenir en sortie des scénarios statistiquement représentatifs.

- **Modèle mécaniste/modèle fonctionnel** : les *modèles mécanistes* utilisent les principes et les équations de la mécanique pour décrire un système. Leurs hypothèses sont très restrictives et rarement vérifiées en pratiques. Les *modèles fonctionnels* décrivent les mécanismes de manières simplifiées. Ils sont moins lourds et servent d'outils de prédiction et/ou de gestion.

3.2. Echelles de temps et d'espace

Les modèles s'inscrivent dans une échelle d'espace, qui peut être (Dechesne, 2002; Fournel, 2012) :

- **L'échelle microscopique** : c'est l'échelle du pore du sol. Elle permet de distinguer les différentes fractions des eaux, de considérer les phénomènes d'interface solide/liquide et les réactions chimiques.
- **L'échelle macroscopique** : c'est l'échelle de la colonne de laboratoire. Les caractéristiques du sol (porosité, conductivité hydraulique) peuvent être mises en relation avec les transferts de l'eau. Cette échelle permet l'établissement d'une équivalence entre le milieu réel dispersé et un milieu continu fictif. C'est l'échelle la mieux adaptée pour la description de l'hydrodynamique dans les milieux poreux.
- **L'échelle mégascopique** : c'est l'échelle du site à taille réel (ouvrage, bassin versant, territoire). Elle est utilisée pour l'étude de l'anthropisation et correspond à une représentation globale des phénomènes hydrauliques. Associée à une grande échelle de temps, l'échelle mégascopique permet d'intégrer et de compenser les phénomènes observables à l'échelle macroscopique. Ce niveau d'observation ne permet de prendre en compte l'hétérogénéité du sol : il faut multiplier les observations afin de prendre en compte cette hétérogénéité.

De plus, les modèles peuvent être abordés à différentes échelles de temps, comme décrit par Dechesne (2002) et Fournel (2012) :

- **L'échelle évènementielle** : elle correspond à la durée de mise en eau de l'ouvrage et à l'infiltration de l'eau dans le sol. Elle représente une variation à court terme, de quelques heures à quelques jours. Utilisées en laboratoire ou sur site, cette approche n'est pas pertinente pour tous les phénomènes *in situ*. Par exemple, le stockage de sédiments ou le colmatage d'un ouvrage ne sera pas observable à cette échelle de temps.
- **L'échelle intra-évènementielle** : c'est la mesure d'un phénomène à un pas de temps fin. Elle peut permettre la compréhension du fonctionnement de l'ouvrage à l'échelle d'un évènement ;
- **L'échelle inter-évènementielle** : elle permet de compléter les observations réalisées à l'échelle évènementielle, et permet par exemple d'observer le transfert de polluant en dehors des périodes d'infiltration ;

- **L'échelle périodique** : elle peut être mensuelle, trimestrielle, annuelle ou selon les saisons. Cette échelle permet d'envisager un nombre important d'évènements de ruissellement et d'infiltration. Selon la périodicité, elle permet d'observer les évolutions lentes comme les variations de polluants dans le sol ou encore le colmatage.
- **L'échelle diachronique** : c'est l'échelle d'observation du vieillissement de l'ouvrage. Elle permet d'appréhender les modifications causées par des apports successifs d'eaux de ruissellement comme le colmatage, les variations des conductivités hydrauliques, l'impact de l'ouvrage sur le milieu récepteur.

Les trois premières échelles sont les échelles du court terme alors que les deux dernières sont celles du long terme.

3.3. Modélisation des flux issus d'un bassin versant

Les modèles permettant de calculer les quantités d'eaux pluviales et leur qualité en sortie de bassin versant sont d'importants outils d'aide à la décision pour la localisation et le dimensionnement des TA. Ces modèles mathématiques peuvent être classés en deux catégories : les modèles déterministes et les modèles stochastiques (Obropta and Kardos, 2007).

Une première vague de modèles déterministes ont été développés entre les années 1970 et 1980 et sont pour la plupart en libre-accès (Storm Water Management, Model (SWMM), Hydrologic Simulation Program-Fortran (HSPF), Storage, Treatment Overflow Runoff Model (STORM) and Distributed Routing Rainfall Runoff Model-Quality (DR3M-QUAL)). Dans les années 90, deux autres modèles commerciaux ont été développés (MOUSETRAP et Hydroworks). Ces modèles représentent les charges en sédiments et en polluants en sortie de BV en utilisant une approche « accumulation-lessivage » des polluants sur le BV et dans le réseau d'assainissement. Ils ne prennent pas en compte, ou alors de manière très simplifiée, les interactions entre les polluants, leur partition et transformation et leur dégradation microbienne, mis à part MOUSETRAP (DHI, 2004). Le modèle SWMM (Metcalf and Eddy, Inc. et al., 1971), à partir des paramètres d'accumulation et de lessivage d'un bassin versant, produit des pollutographes pour la macropollution (DBO5, COD, azote, phosphore, MES) à n'importe quel point du BV. Il ne prend pas en compte les interactions entre polluants et de nombreuses limitations du modèle ont été reportées (difficulté de calibration, mauvaise qualité de la simulation d'après Obropta and Kardos (2007)). STORM (Storage, 1977) est un modèle similaire à SWMM mais simplifié. Il ne fournit pas d'informations détaillées sur le niveau de pollution en sortie du BV. HSPF (Bicknell et al., 1996) est le modèle hydrologique disponible le plus complexe. Il fournit la qualité des eaux en sortie de BV à l'échelle de l'heure ou de la journée, en continu ou à l'échelle de l'évènement pluvieux. Le BV est divisé en BV intermédiaires homogènes en termes d'occupation du sol, de topographie et de propriétés du sol. Ce modèle requiert de nombreux paramètres en entrée, mais fournit des charges en macropollution et des paramètres physico-chimiques (température, pH, oxygène

dissous). DR3M-QUAL (Alley and Smith, 1982) représente différemment le BV (succession de surfaces planes, de canaux, de tuyaux pour le ruissellement et de réservoirs. De même, Hydroworks (Wallingford Software, 1997) représente le BV comme une succession de petits BV composés de multiples surfaces de ruissellement avec une seule occupation du sol. C'est un modèle complexe qui requiert beaucoup de paramètres à calibrer et de données à collecter, ce qui augmente l'incertitude liée aux résultats (Obropta and Kardos, 2007). Aucun des modèles présentés ci-dessus ne modélise les charges en micropolluants.

Les modèles stochastiques permettent de prendre en compte les incertitudes associées aux données et fournissent plusieurs solutions statistiquement représentatives en sortie. (Rossi et al., 1999) proposent un modèle qui donne en sortie des relations entre les paramètres d'entrées les plus sensibles et les résultats en sortie. (Kanso et al., 2003) utilisent une méthode Monte-Carlo par chaînes de Markov pour la calibration et fournissent en sortie un ensemble de paramètres optimisés et une distribution de probabilité des paramètres. A partir du modèle développé par Behera et al. (2006), Chen and Adams (2006) transforment une distribution de probabilité des volumes de pluies en distribution de probabilité du ruissellement et des charges en polluants par événement pluvieux. Plus récemment, (Mannina and Viviani, 2010) et (Vezzaro et al., 2015) utilisent la « Generalized Likelihood Uncertainty Estimation technique » (GLUE, (Beven and Binley, 1992) pour fournir une distribution de probabilité des flux de macropolluants et micropolluants, respectivement.

3.4. Modélisation des écoulements dans un filtre planté de roseaux à écoulement vertical

3.4.1. Description du milieu poreux non saturé

La modélisation des écoulements en milieu poreux consiste en la détermination des fonctions hydrodynamiques du milieu en fonction de l'espace et du temps : la teneur volumique en eau, la conductivité hydraulique et la pression en eau. Ces fonctions du milieu poreux apparaissent dans les équations d'écoulement en milieu continu et leurs formulations empiriques diverses sont données dans la littérature scientifique.

3.4.1.1. Définition du milieu poreux

Le milieu poreux non saturé est un système constitué de trois phases :

- La matrice solide composée de grains et de vides (pores) entre les grains;
- La phase gazeuse (air) occupant partiellement les pores ;
- L'eau occupant la fraction restante des vides.

Afin de considérer un milieu continu, le Volume Élémentaire Représentatif (VER) est défini comme la plus petite unité de volume de sol pour laquelle les variables d'état sont stationnaires. Le VER doit être suffisamment grand par rapport à l'échelle particulière afin de pouvoir considérer le milieu comme continu, suffisamment représentatif de toutes les phases, et suffisamment petit afin que les moyennes statistiques définies sur le VER aient un sens par rapport à l'échelle d'application (Danquigny, 2003; SOW, 2005).

3.4.1.2. Fonctions hydrodynamiques du milieu poreux non saturé

3.4.1.2.1. La teneur volumique en eau et la pression en eau

La phase liquide d'un milieu non saturé peut être caractérisée par sa teneur volumique en eau (θ) qui représente le rapport du volume d'eau compris dans le VER sur le volume totale du VER ainsi que par la pression interstitielle de l'eau dans les pores ou pression en eau (h). La relation entre ces deux fonctions est donnée par la courbe de rétention hydrique $h(\theta)$ qui exprime les variations d'intensité des forces capillaires et d'adsorption en fonction de la teneur en eau. Cette relation est spécifique à un sol donné car elle dépend de sa structure.

Dans un sol à texture sableuse (comme souvent dans les ouvrages d'infiltration des eaux pluviales), la rétention en eau est relativement faible (Coulon, 2012). La pression en eau n'est élevée en valeur absolue que pour des faibles teneurs en eau, et varie peu lorsque cette dernière augmente et chute près de la saturation. Pour la couche de sédiments en surface de l'ouvrage, la pression en eau varie fortement en fonction de la teneur en eau et est très élevée pour les faibles teneurs en eau (Figure 23).

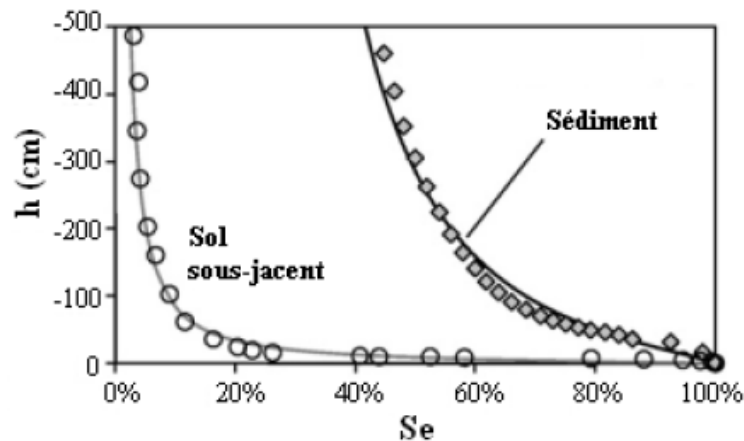


FIGURE 23: COURBES DE RETENTION HYDRIQUE (PRESSION EN EAU h EN FONCTION DE LA SATURATION EFFECTIVE Se) D'UN BASSIN D'INFILTRATION DES EAUX PLUVIALES (LASSABATERE ET AL., 2010)

La courbe de rétention d'un sol peut être déterminée expérimentalement par des expériences de drainage à pas de pressions multiples via des cellules de pressions ou alors par des formulations semi-empiriques issues de la littérature. Van Genuchten (1980) décrit la relation entre la teneur en eau et la pression en eau d'un sol à l'aide d'une équation continue dans un espace poral homogène :

$$\theta_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left[\frac{1}{1 + (ah)^n} \right]^m \quad \text{ÉQUATION 3.4-1}$$

θ_e Teneur en eau effective (-)

- Θ Teneur en eau volumique du sol (-)
- Θ_r Teneur en eau résiduelle (-)
- Θ_s Teneur en eau à saturation (-)
- h_f Pression en eau (m)
- α Point d'inflexion de la courbe (m^{-1})
- n, m Paramètres de forme du modèle (-)

Les deux paramètres n et m sont reliés par la relation de (Mualem, 1976) :

$$m = 1 - \frac{1}{n} \quad \text{ÉQUATION 3.4-2}$$

3.4.1.2.2. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique K du sol résulte de l'effet de résistance à l'écoulement dû aux forces de frottement. Elle dépend donc de la texture et de la structure du sol : la conductivité hydraulique d'un sol très poreux, fracturé ou agrégé sera plus élevée que dans un sol compact (Coulon, 2012). La conductivité hydraulique d'un sol sableux est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} m/s et entre 10^{-9} et 10^{-6} m/s pour un sol argileux (Hillel and De Backer, 1988).

La conductivité hydraulique est définie en fonction de la teneur en eau Θ par l'équation de Van Genuchten (1980) associée au modèle de capillarité de Mualem (1976) :

$$K(\theta) = K_s \theta_e^{1/2} \left[1 - \left(1 - \theta_e^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad \text{ÉQUATION 3.4-3}$$

Elle peut aussi s'exprimer en fonction de la pression en eau h :

$$K(h) = K_s \left[\left(\frac{1}{1 + |\alpha h|^n} \right)^m \right]^{1/2} \left[1 - \left(1 - \frac{1}{1 + |\alpha h|^n} \right)^m \right]^2 \quad \text{ÉQUATION 3.4-4}$$

3.4.1.2.3. Phénomènes d'hystérésis de la courbe de rétention en eau

La courbe de rétention en eau dans le sol n'est pas unique : le comportement de la teneur en eau en fonction de la pression en eau est différent au cours de la dessiccation et au cours de la réhumectation du sol. Les écarts mesurés permettent de mettre en évidence le phénomène d'hystérésis (Coulon, 2012) : pour l'application de la même charge hydraulique, deux courbes de rétention sont obtenues (Figure 24). La teneur en eau est plus importante au cours de la dessiccation qu'en période d'humectation.

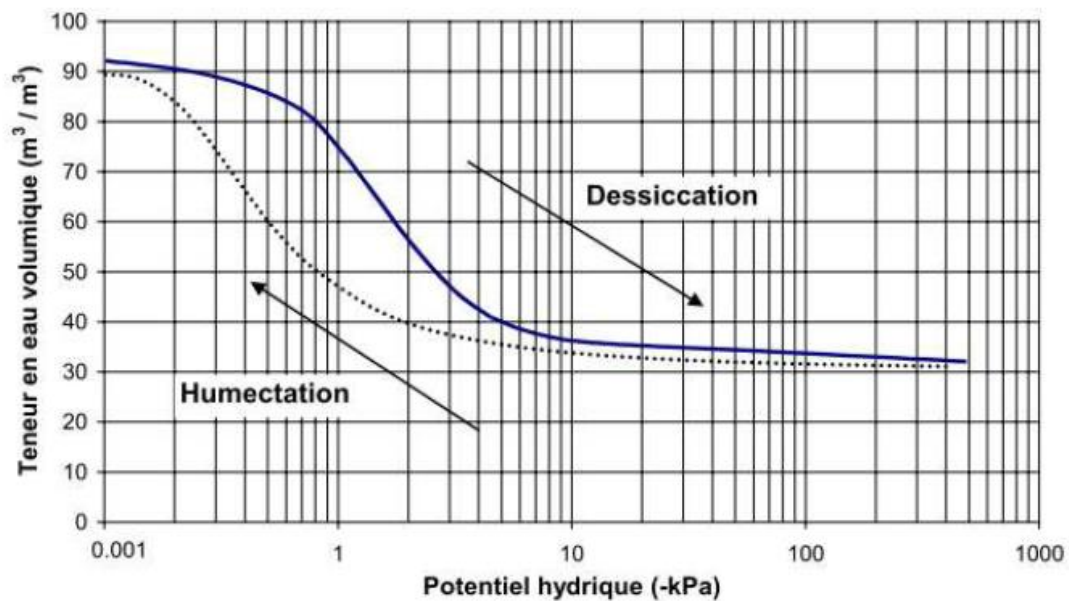


FIGURE 24 : PHENOMENE D'HYSTERESIS DANS UN SOL

Les causes du phénomène d'hystérésis sont nombreuses : la non uniformité des pores du sol, la présence d'air, le vieillissement du sol, etc. Le phénomène d'hystérésis est amplifié dans un sol qui subit l'alternance répétées de dessiccation et de réhumectation au cours du temps, comme c'est le cas pour les ouvrages d'infiltration.

Ce phénomène est décrit efficacement avec le modèle des domaines indépendants de Mualem (1976) :

ÉQUATION 3.4-5

$$Se_d(h, h_i) = Se_w(h_i) + [1 - Se_w(h)].Se_w(h)$$

h_i Charge en eau au point de départ de la dessiccation (m)

Se Saturation effective du milieu (-)

d Indice de la dessiccation

w Indice de la réhumectation

3.4.1.2.4. Rôles des végétaux sur les écoulements

Les écoulements au sein des filtres plantés de roseaux sont impactés par la présence des végétaux qui ont un pouvoir évapotranspirant. En effet, la végétation va par le biais des racines, capter l'eau libre et/ou l'eau liée présente dans la matrice poreuse. Suivent les processus de transpiration puis d'évaporation par lesquels la végétation va perdre une partie de l'eau consommée. En fonction du type de plante, et donc de son système racinaire, de la

zone humide artificielle et des conditions climatiques extrêmes, ce pouvoir évapotranspirant pourrait être significatif et conduire à un stress hydrique des végétaux. Cette problématique se pose avec plus d'acuité au sein des filtres plantés de roseaux dédiés au traitement des eaux pluviales strictes. La simulation de l'influence des végétaux sur les écoulements pourrait donc se faire via l'estimation ou la mesure soit du volume d'eau consommée soit du volume d'eau évapotranspiré. (Feddes et al., 1978) cité par (Phogat et al., 2013) propose un modèle où la consommation d'eau par les plantes est nulle lorsque la teneur en eau est proche de la saturation ou lorsque la pression est inférieure à la pression du point de flétrissement des plantes. Entre ces deux seuils, le stress hydrique dû à la consommation d'eau par les racines est soit une fonction linéaire, soit une fonction constante de la pression en eau du sol. Van Genuchten (1987) suggère que la consommation d'eau par les plantes dépend de la concentration de tous les solutés présents dans la phase liquide et introduit ainsi la notion de charge osmotique. A contrario, de nombreux auteurs (Belarbi and Saighi, 2007; Bois et al., 2015a) dans la littérature scientifique accèdent à la mesure ou l'estimation de la consommation d'eau par les racines grâce :

- aux formulations semi-empiriques telles que la loi de Penman (Penman, 1948),
- aux mesures expérimentales du pouvoir évapotranspirant via les mesures de l'activité photosynthétique des feuilles et des conditions climatiques ;
- aux mesures des pertes hydriques liées à la transpiration des plantes par simple suivi du niveau d'eau.

Dans le cadre de ce travail, la prise en compte des pertes d'eau par évapotranspiration lors de la modélisation des écoulements à travers un filtre planté de roseau se fera par un terme puits constant et égal au taux de baisse du niveau d'eau mesuré en temps sec dans le filtre.

3.4.2. Modèle hydrodynamique dans un milieu poreux variablement saturé

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire les écoulements de l'eau dans un milieu poreux non saturé. Les modèles seront présentés en une seule dimension.

3.4.2.1. Loi de Darcy et loi de continuité

L'écoulement de l'eau en zone non saturée est régi par deux lois fondamentales : la loi de comportement dynamique de Darcy-Buckingham et la loi de continuité.

La loi de comportement des écoulements en milieu poreux à l'échelle macroscopique est la **loi de Darcy** (Darcy et al., 1856), généralisée aux milieux non saturés par Buckingham. Elle donne la relation entre la vitesse d'écoulement q d'un fluide dans un milieu poreux non saturé et le gradient de charge hydraulique (Équation 3.4-6). Le coefficient de proportionnalité est la conductivité hydraulique $K(h)$ (Dechesne, 2002).

$$\vec{q} = -K(h)\vec{\nabla}(h + z) \quad \text{ÉQUATION 3.4-6}$$

- Θ Teneur en eau (-)
- $K(h)$ Conductivité hydraulique ($m.s^{-1}$)
- h Pression interstitielle du sol (m) ; $h = \frac{p}{\rho g}$
- z Côte par rapport à un axe de référence orienté positivement vers le haut

La loi de Darcy s'applique à un milieu poreux homogène, isotrope et stable ; un fluide homogène, isotherme et incompressible ; avec une énergie cinétique négligeable et un régime d'écoulement permanent et laminaire.

L'équation de continuité (Kutílek et al., 1994) exprime la conservation de la masse d'eau dans le milieu : toute augmentation ou diminution de la teneur en un point ne peut se produire que par un échange d'une quantité d'eau égale avec les points voisins (Coulon, 2012). Elle décrit la variation du taux de remplissage des pores ou encore la relation entre la variation spatiale et la variation temporelle de la teneur en eau :

$$\operatorname{div} \vec{q} + \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad \text{ÉQUATION 3.4-7}$$

3.4.2.2. *Modèle de Richards*

L'équation générale des écoulements non saturés ou **équation de Richards** (Richards, 1931) est obtenue en introduisant l'équation de Darcy dans l'équation de continuité :

$$\operatorname{div} \left(-K(h) \cdot \vec{\nabla}(H) \right) + \frac{\partial \theta}{\partial t} = S \quad \text{ÉQUATION 3.4-8}$$

Où S représente un terme source (exemple : les précipitations) ou puits (exemple : l'évaporation ou la consommation d'eau par les plantes) et H la charge hydraulique : $H = h + z$.

En une dimension (selon l'axe z vertical ascendant), l'équation de Richards s'écrit sous sa forme mixte (fonction de h et Θ) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \frac{\partial h}{\partial z} \right) = S \quad \text{ÉQUATION 3.4-9}$$

Les hypothèses d'application de l'équation de Richards sont les mêmes que celles de la loi de Darcy. Le modèle de Richards a été largement étudié et il existe de nombreuses solutions numériques pour des ouvrages en une dimension (Dechesne, 2002). L'avantage de ce modèle est qu'il permet de travailler avec un sol homogène ou un sol multicouche. Cependant, une très bonne connaissance des caractéristiques du sol (conductivité hydraulique, pression interstitielle, teneur en eau) est nécessaire, ce qui est peu souvent le cas lors d'études *in situ*.

3.4.2.3. *Modèle de Fokker-Planck*

L'équation de Fokker-Planck est issue directement de l'équation de Richards, les hypothèses d'application sont donc identiques. Dans la loi de Darcy, le gradient de potentiel est remplacé par le gradient de teneur en eau. L'**équation de Fokker-Planck** s'écrit :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) = S \quad \text{ÉQUATION 3.4-10}$$

$D(\theta)$ est la diffusivité hydraulique apparente du sol ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ou la fonction de diffusion :

$$D(\theta) = K(\theta) \frac{\partial h}{\partial \theta}$$

Le modèle de Fokker-Planck correspond à l'équation de Richards sous sa forme en θ . Il présente deux avantages (Dechesne, 2002) : le domaine de variation de la diffusivité hydraulique est plus réduit que celui de la conductivité hydraulique et le gradient de teneur en eau est plus facile à mesurer que le gradient de potentiel. Néanmoins, ce modèle n'est pas utilisable pour un sol multicouche car la teneur en eau est discontinue aux interfaces.

3.4.2.4. *Modèle de Green-Ampt*

Le **modèle de** (Green and Ampt, 1911) utilise la notion de front d'humidification. Ce front représente la frontière entre une zone humide à conductivité hydraulique et teneur en eau constantes et une zone sèche (Dechesne, 2002).

Soit $i(t)$ le flux d'eau traversant la surface du sol. La lame d'eau infiltrée $I(t)$ en m s'écrit :

$$I(t) = \int_0^t i(t) dt$$

En appliquant la loi de Darcy à la zone humide on obtient :

$$I(t) = K_1 \cdot t + (\theta_i - \theta_0)(h_0 - h_f) \cdot \ln \left(1 + \frac{I(t)}{(\theta_i - \theta_0)(h_0 - h_f)} \right) \quad \text{ÉQUATION 3.4-11}$$

K_1 Conductivité hydraulique de la zone humide (souvent égale à k_s)

θ_i Teneur en eau initiale de la zone humide

θ_0 Teneur en eau imposée à la surface du sol

h_0 Charge de pression en surface

h_f Charge de pression du front d'humidification

Ce modèle nécessite la détermination des paramètres K_1 , h_f , θ_i et θ_0 . Il faut aussi ajuster les valeurs de paramètres pour chaque valeur de charge à la surface du sol.

3.4.2.5. Applications des modèles

La modélisation des écoulements verticaux en milieux poreux variablement saturés appliquée aux filtres plantés de roseaux est un challenge scientifique toujours d'actualité. Deux applications se distinguent : la modélisation des écoulements dans les filtres plantés de roseaux (FPR) pour le traitement des eaux usées et celle appliquée aux FPR pour le traitement des eaux pluviales ou déversoirs d'orage. Dans le premier, il est question de flux volumiques continus relativement constants ou de flux discontinus par bâchées avec une périodicité connue. Dans le second, la complexité est issue des flux volumiques discontinus et extrêmement variables du fait de la forte variabilité des événements pluvieux. Cette forte variabilité a pour conséquence des conditions initiales très variables des milieux poreux, allant d'un milieu très sec en période de temps sec élevée à un milieu quasiment saturé. Nous nous intéressons dans la suite ici aux modèles d'écoulement 1D appliqués aux eaux pluviales.

Dans le contexte des eaux pluviales et déversoirs d'orage, le modèle le plus communément utilisé est HYDRUS-1D (Simunek et al., 2005). Il permet de modéliser les écoulements variablement saturés, dans des filtres multicouches, et son efficacité (temps de calcul/précision du résultats) a été démontrée dans de nombreuses études (Dittmer et al., 2005; Fournel et al., 2013; Molle et al., 2010). HYDRUS-1D est un logiciel gratuit et disponible en open source. La limite d'utilisation de ce logiciel en contexte pluvial est dans un premier temps la prise en compte d'une réserve d'eau dans le filtre. En effet, la pression en sortie du filtre est fixée à 0 en cas de saturation et ne peut pas être ajustée. Ce problème a été contourné soit en introduisant une couche fictive en sortie avec une conductivité hydraulique faible (Fournel et al., 2013) ou en modifiant directement le code source (Meyer et al., 2012). Dans un second temps, HYDRUS-1D n'obtient pas de bon résultat de calcul en cas de sol très sec à cause de la forte non-linéarité de la fonction de pression capillaire (Grifoll and Cohen, 1999; Wu, 2010).

D'autres modèles ont été développés avec pour objectif la simplification du modèle et l'amélioration des calculs en conditions « extrêmes ». L'approche standard pour modéliser les écoulements variablement saturés est la résolution numérique de l'équation de Richards, en utilisant la méthode des différences finies (Zarba et al., 1990) ou des éléments finis (Forsyth et al., 1995; Wu, 2010). Ces deux méthodes sont les plus utilisées de par la nature diffusive/convective de l'équation de Richards. Mais récemment, l'utilisation de la méthode des volumes finis s'est développée. Différentes études ont montré que l'utilisation de cette méthode permettait de résoudre des problèmes fréquemment rencontrés lors de la résolution de l'équation de Richards : la continuité lors du passage du régime insaturé à saturé et l'efficacité de calcul de la non-linéarité de la conductivité hydraulique (Browne et al., 2008; Caviedes-Voullième et al., 2013; Grifoll and Cohen, 1999; Lai and Ogden, 2015). Ces modèles présentent de très bon résultats, en terme d'efficacité de calcul et de précision des résultats, mais un seul intègre la présence de plusieurs couches de sol (Browne et al., 2008), indispensable en FPR. Des méthodes numériques encore plus robustes et précises telles que

les éléments finis mixtes hybrides (Belfort et al., 2009; Tapia, 2010) ont permis d'importantes avancées dans la résolution numériques des équations de Richards. Mais leur mise en œuvre complexe nécessitant des formulations mathématiques théoriques avancées ne facilite pas leur développement.

Le besoin du développement d'un modèle simplifié, robuste et adapté au contexte des eaux pluviales est donc d'actualité. Les modalités d'un tel modèle sont les suivantes :

- Implémentation de chroniques pluie/débit en conditions aux limites ;
- Possibilité de flacage en surface de filtre ;
- Filtre multicouche ;
- Continuité lors du passage de conditions insaturées à saturées ;
- Réserve d'eau en sortie de filtre ;
- Succession d'événements pluvieux.

3.5. Que retenir sur la modélisation des écoulements dans un filtre planté de roseaux à écoulement vertical ?

Un milieu poreux non saturé est caractérisé par des propriétés hydrodynamiques telles que la porosité, la conductivité hydraulique et la dispersivité. La teneur en eau et la pression en eau ou succion matricielle du milieu poreux sont reliées par une courbe caractéristique (Figure 25).

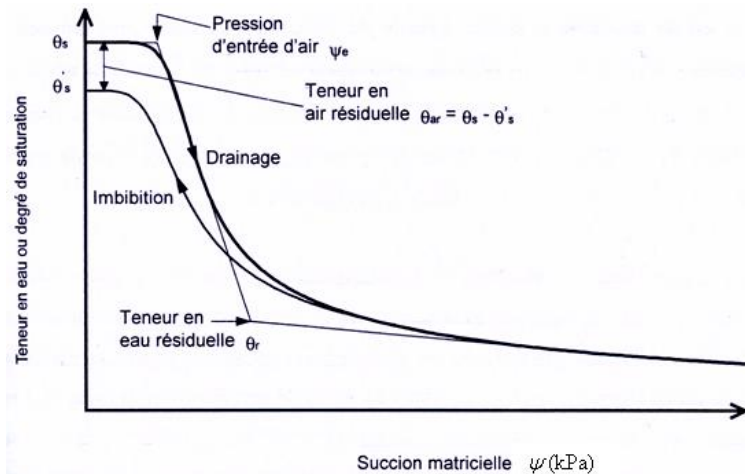


FIGURE 25 : COURBE DE RETENTION ET PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES D'UN SOL POREUX NON SATURE (GOMEZ, 2007)

Les propriétés du milieu poreux peuvent être déterminées grâce à différents modèles (Richards, Fokker-Planck, Green-Ampt), chacun adapté à une situation d'écoulement différente. De nombreux modèles ont été développés pour déterminer les écoulements verticaux en milieux poreux variablement saturés.

Le besoin du développement d'un modèle simplifié, robuste et adapté à nos modalités spécifiques (chroniques de débits en entrée, flacage, filtre multicouches, réserve d'eau au fond et succession d'événements pluvieux) a été identifié.

Partie 2 - Matériel et méthode

Chapitre 4 - Site d'étude et instrumentation

4. Site d'étude et instrumentation	125
4.1. Description du site d'étude	125
4.1.1. L'Ostwaldergraben	125
4.1.2. Le bassin versant résidentiel urbain.....	128
4.1.3. La filière de traitement : description et fonctionnement	130
4.2. Instrumentation de la filière de traitement	138
4.2.1. Suivi hydrologique	138
4.2.2. Suivi hydraulique au fil de l'eau	139
4.2.3. Hauteur d'eau dans la mare de sédimentation : sonde pression	139
4.2.4. Suivi en continu des paramètres physico-chimiques.....	141
4.2.5. Suivi ponctuel en temps de pluie : dispositif de prélèvement.....	142
4.3. Que retenir sur l'instrumentation de la filière de traitement ?	144

4. Site d'étude et instrumentation

4.1. Description du site d'étude

4.1.1. L'Ostwaldergraben

4.1.1.1. Description générale du cours d'eau

L'Ostwaldergraben est un cours d'eau urbain phréatique de 7 km, affluent de l'Ill (Figure 26). Sa source se situe à Geispolsheim Gare, rue de Paris et correspond à une résurgence de la nappe d'accompagnement de l'Ill. L'Ostwaldergraben se situe en milieu urbain : c'est un cours d'eau canalisé et rectiligne. Il longe essentiellement des zones résidentielles, quelques parcelles agricoles et une friche industrielle (ancienne tannerie). Sa largeur varie de 3m à la source à 8m au point de confluence. Sa pente moyenne, relativement faible, varie entre 0,12 et 0,14% (Schmitt, 2014). De par son alimentation par remontée de nappe, le débit de l'Ostwaldergraben est très faible en période de basses eaux (10L/s) alors qu'en période pluvieuse, les débits peuvent atteindre 500 L/s pour une pluie annuelle et 1000L/s pour une pluie décennale (Ecoscop & Fluvial IS, 2006).

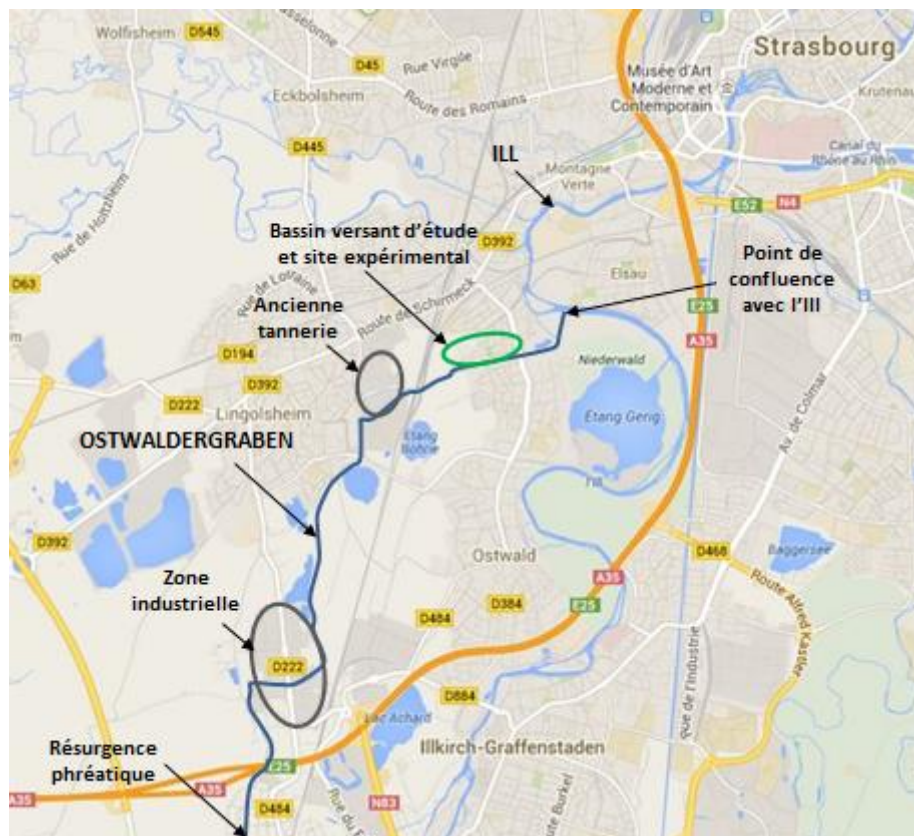


FIGURE 26: LOCALISATION DE L'OSTWALDERGRABEN AU SUD-OUEST DE STRASBOURG ET DU SITE EXPERIMENTAL, D'APRES (SCHMITT, 2014)

4.1.1.2. Qualité de l'Ostwaldergraben

4.1.1.2.1. Qualité générale

L'Ostwaldergraben est l'exutoire de nombreux rejets de réseaux séparatifs stricts ou de surverses de déversoir d'orage (23 rejets de réseau séparatif eaux pluviales et 10 têtes de déversement de déversoirs d'orage). Les rejets des surverses de déversoirs d'orage ont longtemps créé des nuisances olfactives pour les riverains lors des périodes d'étiage. Afin de limiter ces nuisances, des aménagements ont été réalisés au fil des années : par exemple, une station de pompage a été installée au niveau de la résurgence phréatique pour rincer les eaux des surverses de déversoir d'orage afin de prévenir la stagnation des eaux usées. De nombreux points de franchissement (ponts ou buses) ont également été installés, altérant la continuité hydraulique et écologique du cours d'eau (Schmitt, 2014).

4.1.1.2.2. Qualité chimique de l'eau

En avril 2006, une campagne de détermination de la qualité du cours d'eau a été réalisée. La qualité de l'Ostwaldergraben est :

- Bonne à l'amont des anciennes tanneries (qualité 1B d'après le SEQ-Eau, ((MEED et Agences de l'eau, 2003; Sinbio, 2010)) ;
- Bonne à très bonne jusqu'au passage le long de l'ancienne tannerie (Sinbio, 2010) ;
- Mauvaise (qualité 3) à l'aval de l'ancienne tannerie. Les concentrations en polluants augmentent fortement, impactant de façon très significative la qualité du cours d'eau.

4.1.1.2.3. Qualité des sédiments

Les sédiments du cours d'eau présentent des teneurs très élevées en Cr et Cu (respectivement 1600 et 1500mg/kg de matière sèche en avril 2006). Ces teneurs dépassent les valeurs guides en matière de pollution des sols (respectivement 95 et 65mg/kg MS) (BRGM, 2002). La teneur très élevée en Cr peut s'expliquer par l'activité de la tannerie, dont les procédés industriels produisent des rejets très riches en Cr. Les analyses de sédiments ont aussi révélé la présence d'HAP, bien qu'en deçà des valeurs guides en matière de pollution des sols (RF, 2010). Les PCB n'ont quant à eux pas été détectés (Schmitt, 2014).

4.1.1.2.4. Indice Biologique Global normalisé

La qualité des eaux de l'Ostwaldergraben a également été estimée à l'aide de l'Indice Biologique Global Normalisé (IBGN) en juin 2006. Différents secteurs ont été étudiés. Les résultats donnent les notes suivantes (Schmitt, 2014):

- 7/20 à l'amont du cours d'eau ;
- 3/20 à l'aval de la zone industrielle ;
- 7/20 à l'aval du site des anciennes tanneries.

Ainsi, sur tout le linéaire de l'Ostwaldergraben, la qualité est mauvaise voire très mauvaise en matière de biodiversité des macro-invertébrés (Sinbio, 2010). Cela est dû notamment à la faible diversité des substrats et au faciès lentique généralisé le long du cours d'eau.

4.1.1.3. Conclusion sur la qualité de l'Ostwaldergraben : le projet de restauration/renaturation

L'état actuel de l'Ostwaldergraben est classé comme « mauvais », et ne respecte pas les conditions de qualité fixée par la DCE (CE, 2000). Les objectifs de la DCE pour son état chimique et écologique devront être atteints en 2027. Pour ce faire, l'Eurométropole de Strasbourg a entrepris un projet de restauration/renaturation de l'Ostwaldergraben en deux temps.

Premièrement, en 2012, 3 filières de dépollution des eaux pluviales ont été construites entre l'exutoire de 3 bassins versants résidentiels urbain et l'Ostwaldergraben (Figure 27). Le principe de ces filières est présenté en §4.1.3. Deuxièmement, en 2015, le lit du cours d'eau a été redynamisé sur 2 tronçons (600m de linéaire en tout, Figure 28), avec pour objectif de créer un corridor écologique pour rétablir la biodiversité (réintroduction du Crapaud vert). À Ostwald, la création de radiers, d'épis en galets et en pieux redynamisent le cours d'eau. En secteur urbanisé, des banquettes végétalisées ont été créées pour permettre la constitution d'un corridor écologique entre des sites naturels présents en amont et en aval du projet. De plus, le lit a bénéficié de techniques élaborées d'aménagement. Par exemple, les merlons pollués au Cr et au Zn longeant le cours d'eau ont été excavés.

Suite aux travaux, les premiers résultats sont concluants sur la faune et la flore de l'Ostwaldergraben : le grèbe huppé, le martin pêcheur, la couleuvre à collier et le chevalier guignette sont réapparus sur le site (Eurométropole de Strasbourg, 2015).

Ce travail de thèse se concentre sur le fonctionnement d'une filière de dépollution (BV1). Le fonctionnement de la filière BV3 a été étudiée par Schmitt (2014).

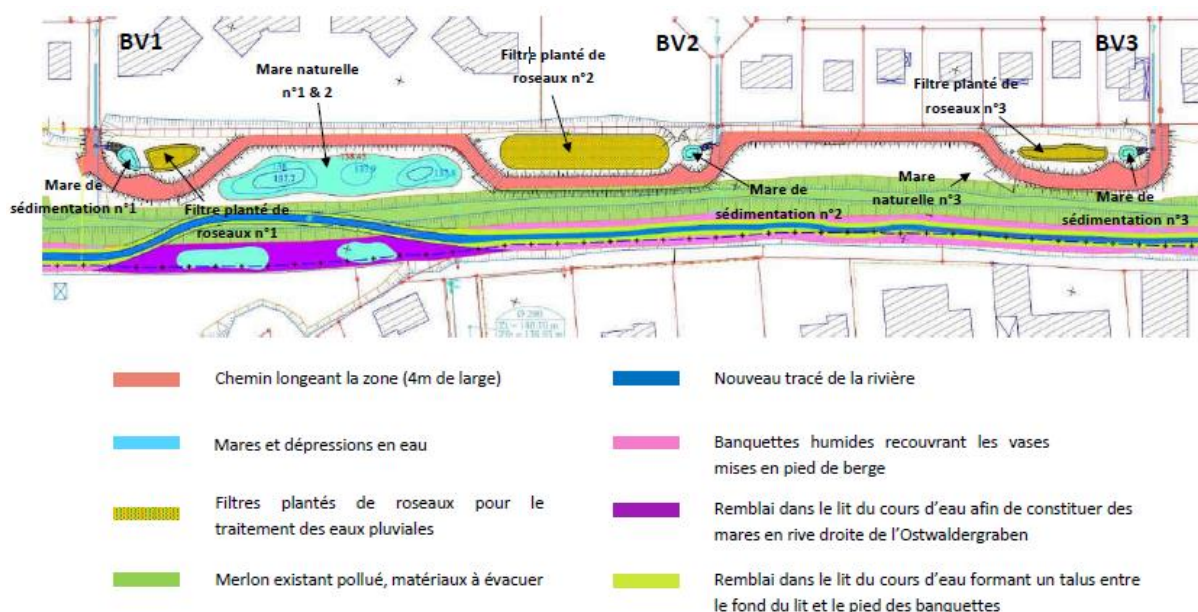


FIGURE 27: AMENAGEMENTS REALISES DANS LA PREMIERE PHASE DU PROJET DE RESTAURATION/RENATURATION DE L'OSTWALDERGRABEN (SINBIO, 2010) – SITE EXPERIMENTAL DE DEPOLLUTION DES EAUX PLUVIALES

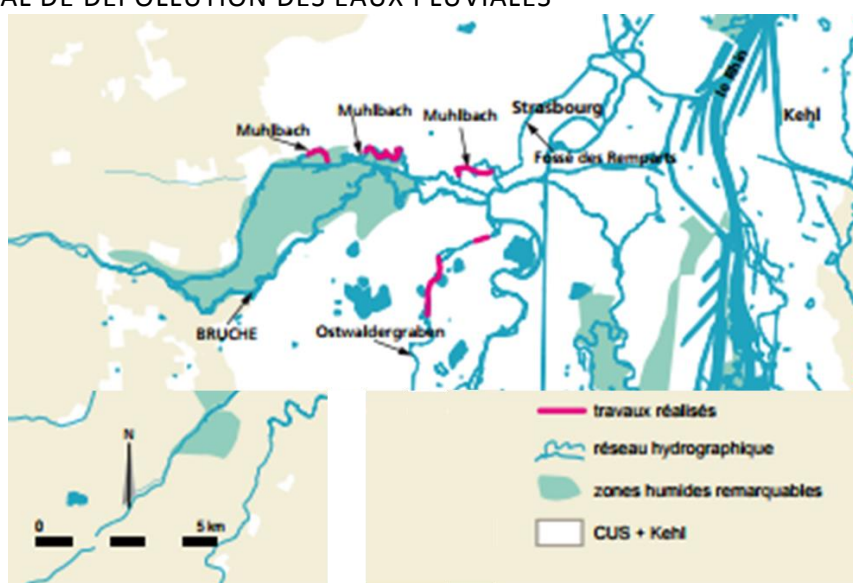


FIGURE 28: RESTAURATION DE 2 TRONÇONS DE L'OSTWALDERGRABEN (EN ROSE) D'APRES(EUROMETROPOLE DE STRASBOURG, 2015)

4.1.2. Le bassin versant résidentiel urbain

4.1.2.1. Description générale du bassin versant

Le bassin versant étudié est situé au sud-ouest de Strasbourg (67). Il fait partie d'un site expérimental de recherche mis en place en 2012 constitué de trois bassins versants similaires.

Le bassin versant (BV1) est de type résidentiel et urbain et a une surface totale de 2,17 ha. Il est connecté au réseau séparatif pluvial : les effluents collectés par ce réseau se déversent

directement dans le milieu récepteur sans passage par une station de traitement. La délimitation du BV1 et de son réseau d'assainissement séparatif pluvial associé sont représentés dans la Figure 29.



FIGURE 29: DELIMITATION DU BV1 ET DU RESEAU D'ASSAINISSEMENT SEPARATIF PLUVIAL (SCHMITT, 2014)

L'occupation du sol du BV1 est essentiellement composée d'habitations individuelles (maison, cour pavée et jardin) sur la partie ouest, et d'habitat collectif à faible densité (immeuble, parking) sur la partie est (Figure 30). Les toitures des habitations sont essentiellement en tuiles et les gouttières en zinc. La voirie est peu fréquentée et uniquement par les habitants du bassin versant. Les jardins représentent quasiment deux tiers de l'occupation du sol (Figure 31), puis la voirie (26%) et enfin les toitures (15%). Le coefficient d'imperméabilisation (CI) du BV1 (rapport entre surface imperméabilisée et surface totale) est égal à 33% (Table 32). C'est une valeur faible, correspondant à un quartier résidentiel à habitat individuel (CI quartier résidentiel : 20 à 40% ; CI habitations très denses, parking : 0,8 à 1), (CERTU, 2003).



(a) Occupation résidentielle de la partie Ouest du BV1

(b) Habitats collectifs de la partie Est du BV1

FIGURE 30 : PHOTOGRAPHIES AERIENNES DU BV1 REPRESENTANT LES TYPES D'OCCUPATION DU SOL

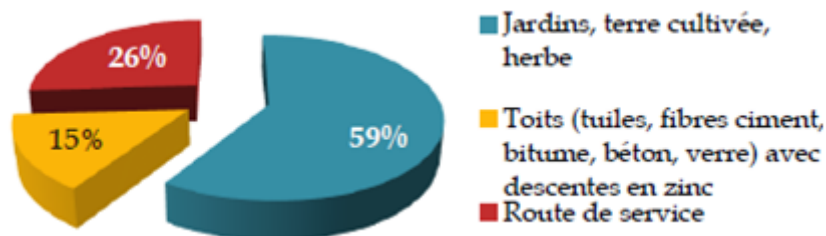


FIGURE 31 : REPARTITION DES TYPES D'OCCUPATION DU SOL DU BV1

TABLE 32 : CARACTERISTIQUES DU BASSIN VERSANT 1

Type	Résidentiel urbain
Surface totale (ha)	2,71
Surface toiture (ha)	0,42
Surface voirie (ha)	0,48
Surface active (ha)	0,9
Coefficient d'imperméabilisation	0,33

4.1.3. La filière de traitement : description et fonctionnement

La filière de traitement traite les eaux pluviales issues du réseau d'assainissement séparatif. Elle est composée d'une mare de sédimentation suivie d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical. L'exutoire de la filière est une mare dite naturelle reliée par infiltration à l'Ostwaldergraben. Les Figure 32 et Figure 33 présentent une vue de dessus et en coupe de la filière.

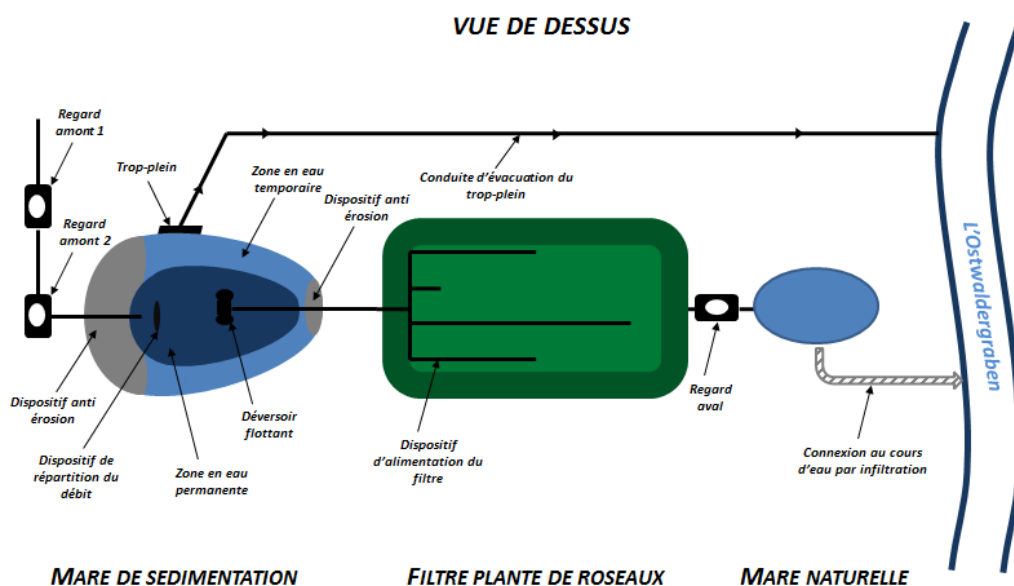


FIGURE 32 : VUE DE DESSUS DE LA FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES STRICTES (SCHMITT, 2014)

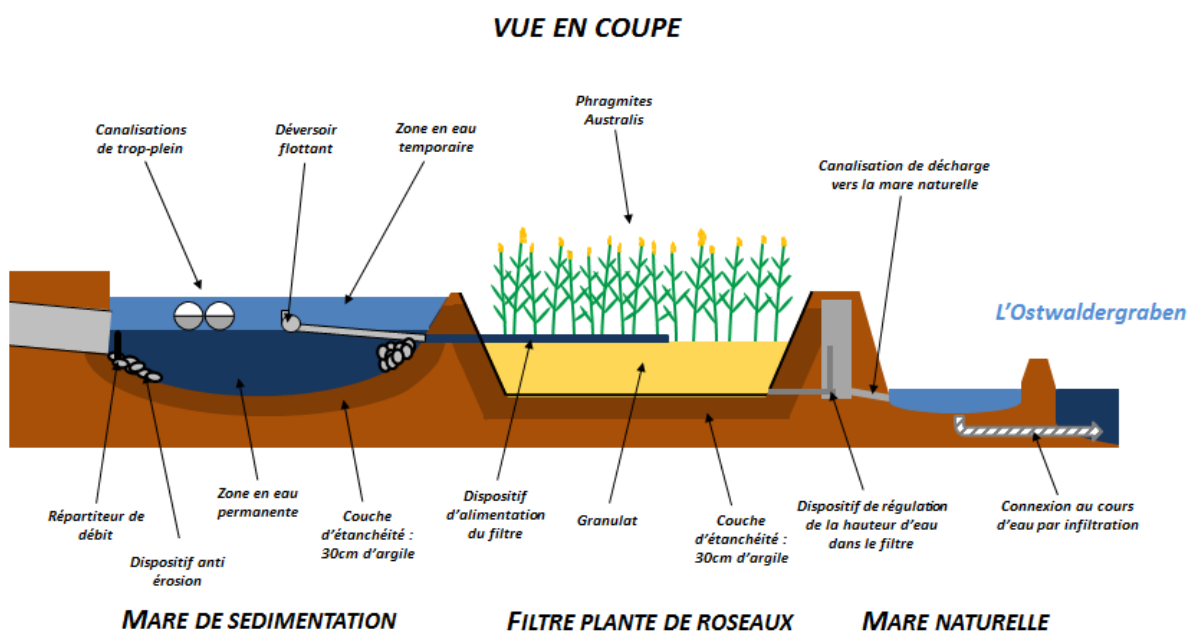


FIGURE 33 : VUE EN COUPE DE LA FILIERE DE TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES STRICTES (SCHMITT, 2014)

4.1.3.1. Mare de sédimentation

La mare de sédimentation récolte les eaux de ruissellement issues du BV1 via une canalisation DN800. Le débit arrivant dans la mare est cassé par un répartiteur afin d'éviter l'érosion en entrée. Le volume d'eau permanente de la mare est de 28m³ mais peut atteindre 56m³ en temps de pluie (Table 33). L'étanchéité est assurée par une couche d'argile de 30cm. Lors d'un évènement pluvieux, le niveau de la mare augmente jusqu'à atteindre une hauteur suffisante pour provoquer la vidange de l'eau stockée vers le filtre via un déversoir

flottant (Figure 35). Cette valeur seuil est égale à 0,28cm. Le détail de l'équipement de la mare est présenté en Figure 34.

TABLE 33: DIMENSIONS DE LA MARE DE SEDIMENTATION DU BV1

	Mare de sédimentation
Dimensions (plus grande longueur et plus grande largeur de la poire ; mxm)	11 x 9
Charge hydraulique appliquée (m ³ /m ² /jour)	10
Volume d'eau permanent (m ³)	28
Volume d'eau temporaire (m ³)	56

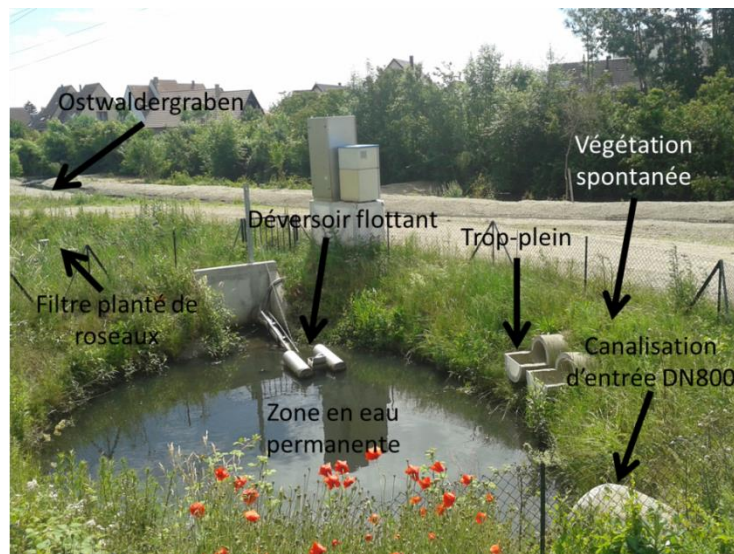


FIGURE 34: MARE DE SEDIMENTATION ET ELEMENTS PRINCIPAUX DE FONCTIONNEMENT (JUN 2015)

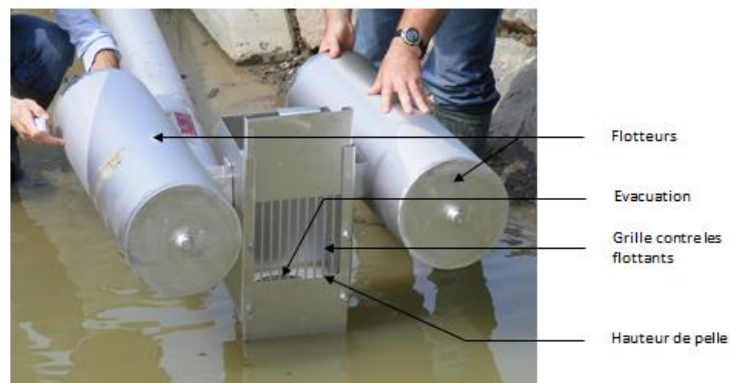


FIGURE 35 : DEVERSOIR FLOTTANT PERMETTANT LA CONNECTION HYDRAULIQUE ENTRE LA MARE DE SEDIMENTATION ET LE FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (SCHMITT, 2014)

4.1.3.2. Filtre planté de roseaux

Le filtre planté de roseaux est à écoulement vertical. Son alimentation en eau dépend du niveau d'eau dans la mare, et donc de l'importance de la pluie. Le filtre est alimenté par 4

bras de répartition du débit, de longueurs différentes (Figure 36). Ce système a pour objectif une répartition homogène de l'eau à la surface du filtre. Le fond du filtre est étanchéifié avec une couche d'argile de 30cm.

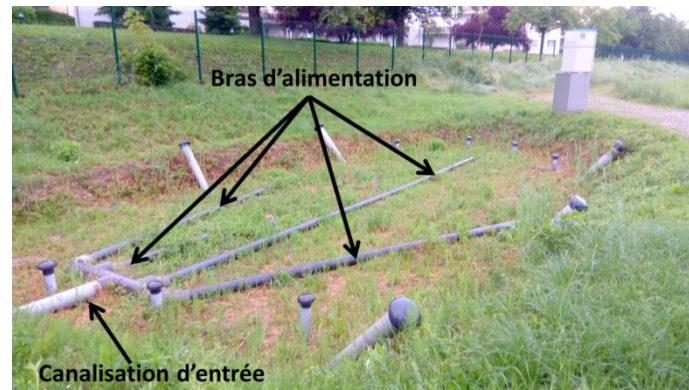


FIGURE 36: DISPOSITIF DE REPARTITION DU DEBIT DANS LE FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (MAI 2017)

L'eau déversée dans le filtre s'écoule de la surface vers le fond du filtre. Elle traverse ainsi 3 couches de matériaux superposées verticalement à granulométrie croissante (Figure 37) : la 1^{ère} couche, dite couche active, est constituée de sable grossier ; la 2^{ème} couche, dite couche de transition, de gravier fin et la 3^{ème} couche drainante de gravier grossier. Les caractéristiques de ces 3 couches sont présentées dans la Table 34.

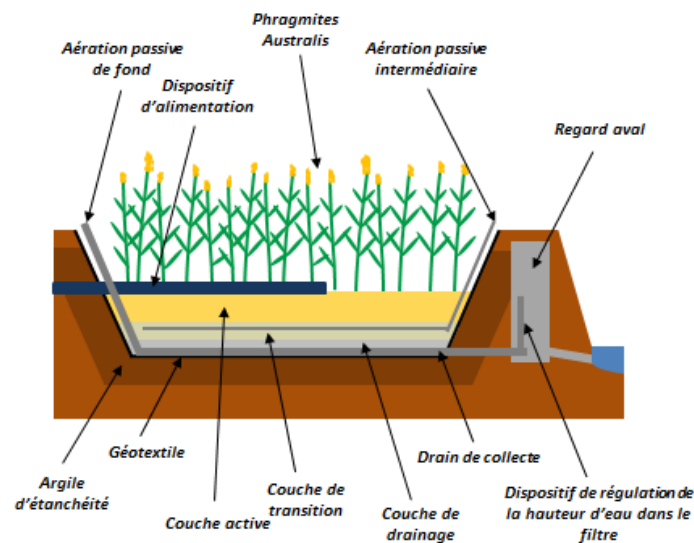


FIGURE 37: VUE EN COUPE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX A ECOULEMENT VERTICAL (SCHMITT, 2014)

TABLE 34: CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX DES COUCHES DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (D_{10} : DIAMETRE LAISSANT PASSER 10% DE LA MASSE, D_{60} : DIAMETRE LAISSANT PASSER 60% DE LA MASSE)

	Couche active	Couche de transition	Couche drainante
Type de matériau	Sable grossier	Gravier fin	Gravier grossier
Epaisseur (m)	0,20	0,25	0,20 à 0,30
Granulométrie (mm)	0 à 4	4 à 8	16 à 22,4
d_{10} (mm)	0,15	4,2	14,7
d_{60} (mm)	0,45	6,0	20,0
Conductivité hydraulique (m/s)	$2,61 \cdot 10^{-4}$	-	-

Après avoir traversé les 3 couches, l'eau est collectée par un drain au fond du filtre et est évacuée vers le regard aval via une canalisation verticale (Figure 38) puis vers la mare naturelle connectée à l'Ostwaldergraben. Cette rehausse permet de maintenir un niveau d'eau constant au fond du filtre et de créer une zone saturée, permettant ainsi d'éviter le stress hydrique des *Phragmites australis* en période de temps sec prolongée. La mare naturelle n'est pas imperméabilisée : elle est donc directement connectée à la nappe d'accompagnement de l'Ostwaldergraben et permet la connexion des eaux traitées par la filière et le cours d'eau. La hauteur d'eau de la mare naturelle est déterminée par la hauteur de l'Ostwaldergraben : tant que ce niveau est inférieur à la rehausse du filtre aucune remontée d'eau ne peut se produire. Le cas échéant, l'eau de la mare peut remonter dans le regard aval puis dans le filtre.

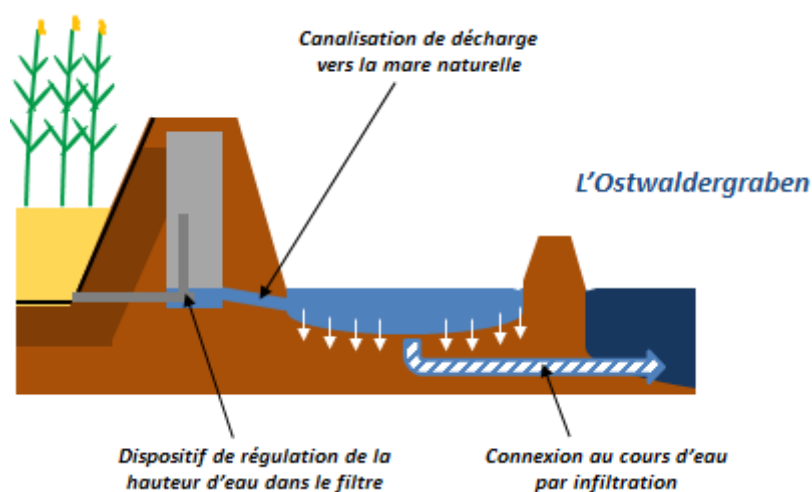


FIGURE 38: REHAUSSE EN SORTIE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (SCHMITT, 2014)

Le filtre planté est équipé de cônes d'aération (Figure 37, Figure 39) qui permettent l'aération passive au niveau des couches intermédiaires et au fond du filtre. Ceci permet le fonctionnement en aérobie du filtre, favorisé par l'alternance des périodes de temps secs et pluvieuses permettant une réoxygénation du milieu poreux.

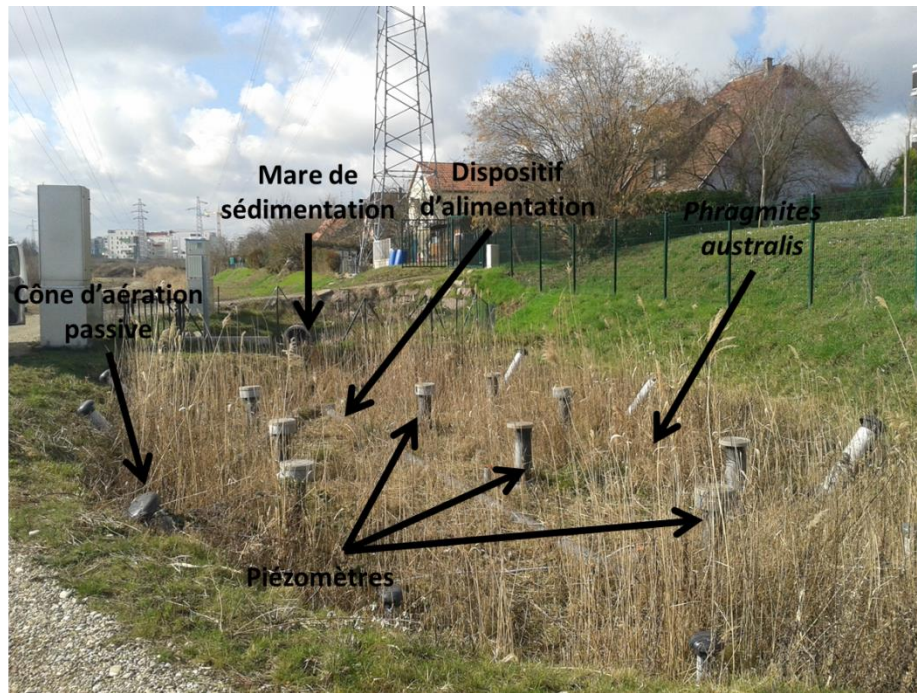


FIGURE 39: FILTRE PLANTE DE ROSEAUX A ECOULEMENT VERTICAL ET ELEMENTS PRINCIPAUX DE FONCTIONNEMENT (FEVRIER 2016)

4.1.3.3. Variations saisonnières du fonctionnement de la filière de traitement

Bien qu'elle n'ait pas été initialement végétalisée, la mare de sédimentation a été naturellement colonisée par différentes espèces végétales au cours des 5 années de fonctionnement (principalement des massettes). Le filtre planté de roseaux a aussi été colonisé par diverses espèces végétales (ronces, arbres), en plus des *Phragmites australis* initialement plantés. Au fil des saisons, la densité de végétaux varie dans la mare et le filtre. En automne et en hiver, la couverture végétale est très faible, au contraire du printemps et de l'été (Figure 40 et Figure 41). La végétation de la mare de sédimentation est régulièrement entretenue quand sa densité empêche le bon fonctionnement du déversoir flottant et l'accès à l'instrumentation. La végétation du filtre a été entretenue une seule fois en 5 ans au printemps 2017 (Figure 41). En hiver, les routes du bassin versant ne sont pas sujettes au déverglaçage de par leur faible fréquentation. Les habitants des maisons individuelles peuvent par contre épandre du sel de déneigement qui se retrouvera dans les eaux de ruissellement dans la mare, puis dans le filtre. Le sel de déneigement peut ainsi provoquer une forte variation de la conductivité dans la filière de traitement et provoquer le relargage des métaux stockés dans les sédiments de la mare et le sable du filtre dans l'eau.



FIGURE 40 : VEGETATION DE LA MARE DE SEDIMENTATION EN HIVER 2015 ET 2016 ET AU PRINTEMPS 2015 ET 2017



FIGURE 41 : VEGETATION DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX EN HIVER 2014 ET 2016 ET AU PRINTEMPS 2015 ET 2017

4.1.3.4. Synthèse sur les caractéristiques de la filière de traitement

BASSIN VERSANT N°1	
Type	Résidentiel urbain
Réseau pluvial	Séparatif strict
Surface totale (m ²)	27 000
Surface active (m ²)	9 000
Coefficient d'imperméabilisation	33%

MARE DE SEDIMENTATION	
Etanchéité	30cm d'argile
Vidange	Déversoir flottant ; Hauteur seuil=0,28 cm
Φ canalisation d'entrée (mm)	800
Temps de séjour théorique (min)	10
Dimensions (m x m)	11 x 9
Volume d'eau permanent (m ³)	28
Volume maximal temporaire (m ³)	56

FILTRE PLANTE DE ROSEAUX	
Type	Vertical
Dimensions (m x m)	15 x 7,5
Surface (m ²)	90
Pourcentage de la surface active (%)	1
Charge hydraulique (m ³ /m ² /an)	60
Etanchéité	30cm d'argile
Végétaux	<i>Phragmites</i> <i>Australis</i>
Alimentation	4 canalisations de surface (φ140) pour une équi- répartition des flux
Aération passive	aération au fond du filtre (connectée au drain de collecte) + aération intermédiaire entre la couche active et la couche de transition (φ100)
Drain de collecte	1 branche principale + 3 branches latérales en fond de filtre (drain routier φ160 repercé : 1 fente/25cm ; φfente=1cm)
Conductivité hydraulique de la zone/couche active (m/s)	$2,61 \cdot 10^{-4}$

Zone/couche active	Sable 0/4 (0,2m)
Zone/couche de transition	Gravier fin 4/8 (0,25m)
Zone/couche de drainage	Gravier grossier 16/22,4 (0,2 à 0,3m)
Epaisseur globale des matériaux (m)	0,7
Hauteur de rehausse à l'aval (m)	0,325

4.2. Instrumentation de la filière de traitement

La filière de traitement est instrumentée depuis 2015 afin d'effectuer un suivi de l'hydrologie du bassin versant, de l'hydraulique au sein de la filière de traitement, des paramètres physico-chimiques en temps sec et en temps de pluie, et des micropolluants dans les différents compartiments du système (eau, sédiments et sable).

4.2.1. Suivi hydrologique

Une station météorologique est installée à proximité immédiate du BV1. La station (ADCON, Klosterneuburg, Autriche) mesure la température, l'humidité, la pression atmosphérique, la vitesse et la direction du vent, les précipitations et l'ensoleillement (Figure 42). La précision du pluviomètre est de 0,1mm.

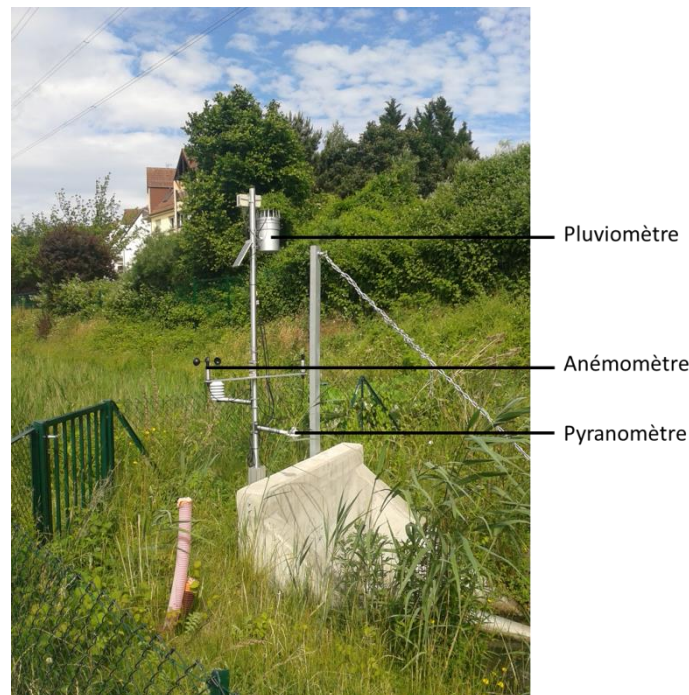


FIGURE 42: STATION METEOROLOGIQUE DU BV1

4.2.2. Suivi hydraulique au fil de l'eau

La filière de traitement est équipée de diverses sondes permettant le suivi des hauteurs d'eau à différents points stratégiques du système.

4.2.2.1. Hauteur d'eau dans la canalisation d'entrée de la mare : sonde à ultra-son

Une sonde à ultrason (Siemens, Munich, Allemagne) mesure la hauteur d'eau dans la canalisation d'entrée de la mare de sédimentation (Figure 43). La sonde émet une onde ultrasonore qui réfléchit sur la surface de l'eau et revient vers son émetteur-récepteur. Ainsi la sonde calcule le temps qu'a mis l'onde à faire l'aller-retour. Connaissant la vitesse de l'ultrason dans l'air (340m.s^{-1} à 20°C), et la hauteur du fond de l'ouvrage (la tare), la sonde peut alors calculer la distance qui la sépare de la surface de l'eau et ainsi la hauteur d'eau.



FIGURE 43: SONDE A ULTRASON A L'AMONT DE LA MARE DE SEDIMENTATION

4.2.3. Hauteur d'eau dans la mare de sédimentation : sonde pression

Une sonde pression (Endress & Hauser, Reinach, Suisse) est installée sur le madrier répartiteur de débit (Figure 44). Elle mesure la hauteur d'eau dans la mare et permet :

- Le déclenchement des préleveurs ;
- La détection d'une surverse vers le milieu récepteur via le trop-plein ;
- La détection du fonctionnement du déversoir flottant ;
- Le calcul des débits en entrée et en sortie de la mare.

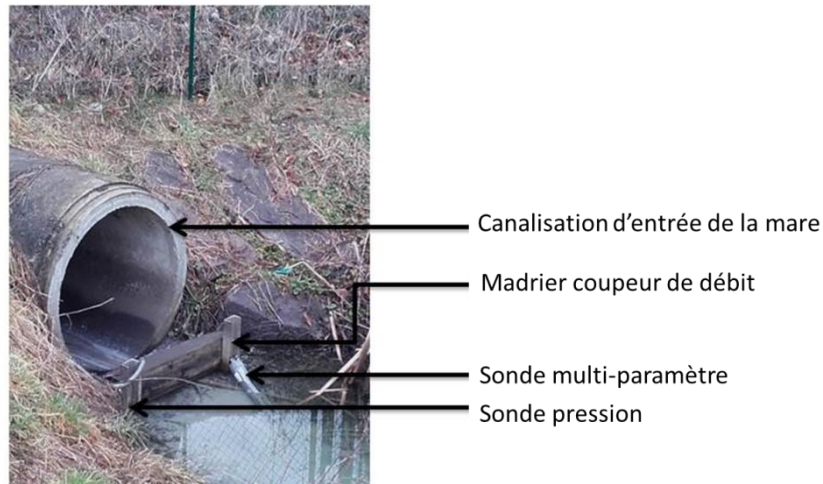


FIGURE 44: INSTRUMENTATION DANS LA MARE DE SEDIMENTATION

4.2.3.1. Hauteur d'eau au fond du filtre planté de roseaux : piézomètres

Deux piézomètres sont installés dans le filtre (Figure 39). Ce sont des sondes de pression (Endress & Hauser, Reinach, Suisse) qui permettent de connaître la hauteur d'eau au sein du milieu poreux. Le dispositif n'est pas perforé et atteint le fond du filtre.

4.2.3.2. Hauteur d'eau en sortie de filière : radar

Un radar (IJINUS, Mellac, France) se situe dans le regard de sortie, à l'aval du filtre (Figure 45). Il permet de détecter la vidange du filtre, ou la remontée de la mare naturelle dans le système.

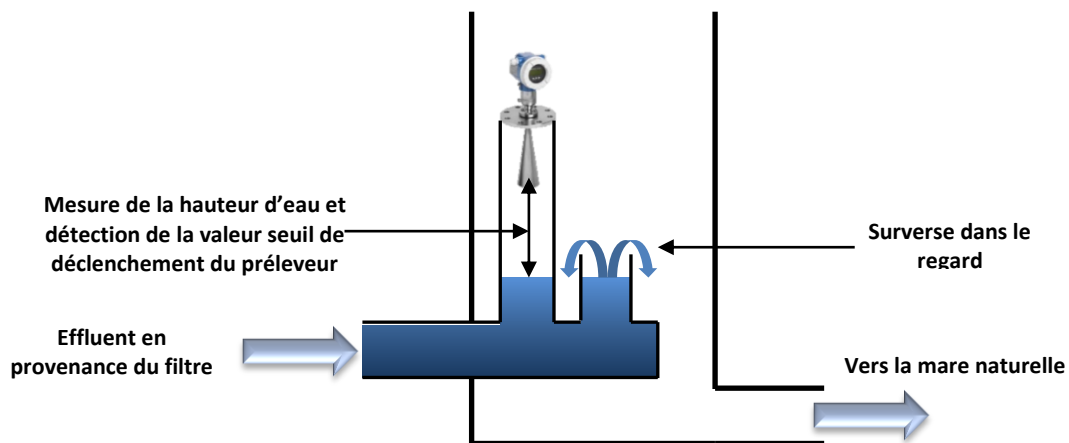


FIGURE 45: PRINCIPE DE MESURE DU RADAR EN SORTIE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX

4.2.3.3. Vitesses d'infiltration du filtre planté de roseaux

Les vitesses d'infiltration dans la couche active du filtre planté de roseaux sont déterminées grâce à un infiltromètre à double anneau. Après avoir fauché les végétaux présents sur la zone de mesure, les deux anneaux sont enfoncés à une dizaine de centimètres dans le substrat. Les deux compartiments de l'infiltromètre sont mis en eau grâce à une pompe prélevant dans le regard aval. La vitesse d'infiltration est suivie dans le compartiment central

à l'aide d'une baguette graduée sur flotteur et d'un chronomètre. Les expériences d'infiltration ont été menées à différentes saisons pendant 2 ans. Les vitesses d'infiltration ont été déterminées sur deux points du filtre planté de roseaux : une zone avec une forte densité de roseaux, supposée très alimentée en eau de la mare, et une zone avec une plus faible densité, supposée moins alimentée. Chaque mesure est répétée trois fois sur le même point et la vitesse d'infiltration du point est la moyenne des trois expériences. Le détail du protocole de mesure des vitesses est présenté dans Bois et al. (2015).

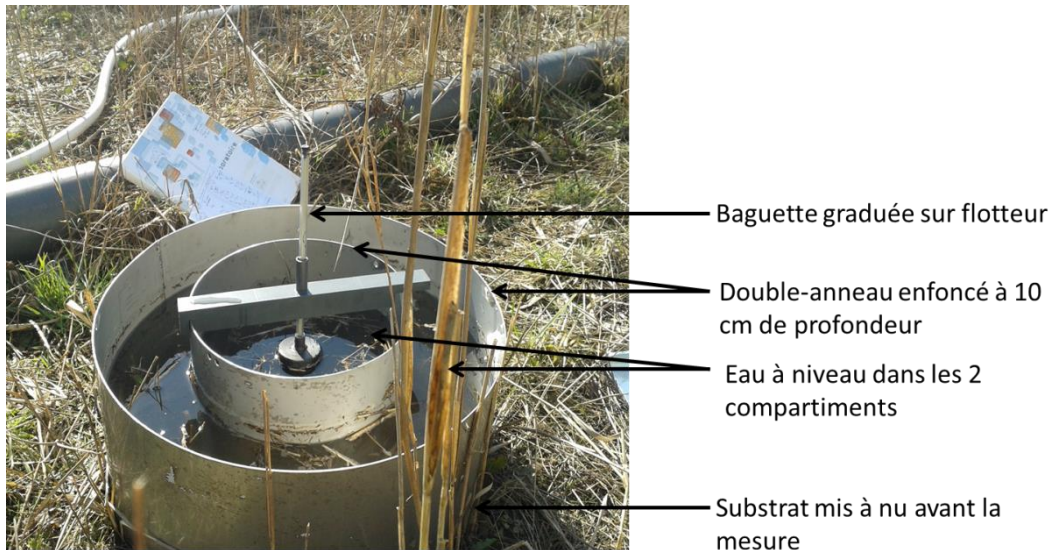


FIGURE 46: MESURE DE VITESSE D'INFILTRATION AVEC UN INFILTROMETRE A DOUBLE ANNEAU

4.2.4. Suivi en continu des paramètres physico-chimiques

Deux sondes multi-paramètres (YSI, Yellow Springs, USA) sont installées dans la filière de traitement : la première se situe sur le madrier répartiteur de débit en entrée de mare (Figure 44) et la seconde dans le piézomètre central du filtre planté (Figure 39).



FIGURE 47: SONDE MULTI-PARAMETRES

La sonde multi-paramètres mesure la température ($^{\circ}\text{C}$), la conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), l'oxygène dissous ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), l'oxygène dissous à saturation (%), le pH et le potentiel rédox (mV) de l'eau en continu.

Il est important de noter que toutes les sondes de terrain sont étalonnées avant chaque installation sur site. La fréquence d'étalonnage dépendra à la fois de l'usage et des prescriptions du fabricant.

4.2.5. Suivi ponctuel en temps de pluie : dispositif de prélèvement

Trois préleveurs automatiques réfrigérés (Endress & Hauser, Reinach, Suisse) sont installés sur le site afin de suivre la qualité de l'eau en entrée du système et ces performances de traitement :

1. Le premier point de prélèvement, dit préleveur amont, prélève les eaux ruisselées brutes dans la canalisation en amont de la mare ;
2. Le second point de prélèvement, dit préleveur intermédiaire, prélève l'eau de la mare décantée pendant son transfert dans le déversoir flottant ;
3. Le troisième point de prélèvement, dit préleveur aval, prélève l'eau décantée et filtrée par le filtre planté dans le regard aval avant rejet dans la mare naturelle.

Leur localisation est présentée dans la Figure 48.

Les matériaux utilisés pour les éléments constitutifs des préleveurs sont conformes aux recommandations du projet AMPERES (Choubert et al., 2009) afin de limiter les risques de contaminations des échantillons : le tuyau de prélèvement est en fluoropolymère, matériaux inerte chimiquement et les flacons sont en verre. Cependant, certains éléments internes du préleveur automatique n'ont pas pu être maîtrisés, et sont notamment en PVC, en polystyrène ou en silicone (Figure 49). Les risques de contamination sont malgré tout minimes car le temps de contact entre l'eau prélevée et les matériaux est inférieur à 1min.

Afin d'évaluer les risques de contamination des échantillons par les préleveurs, nous avons réalisé une campagne blanche selon le protocole de Eymery et al. (2011). De l'eau d'Evian a été prélevée selon le protocole d'échantillonnage du préleveur, puis conditionnée comme lors d'une campagne de prélèvement standard et analysée de même en métaux et HAP. Les résultats des analyses indiquent que les concentrations en métaux et HAP sont inférieures aux limites de détection. Les matériaux des préleveurs ne relarguent donc pas les micropolluants recherchés dans notre étude dans les échantillons.

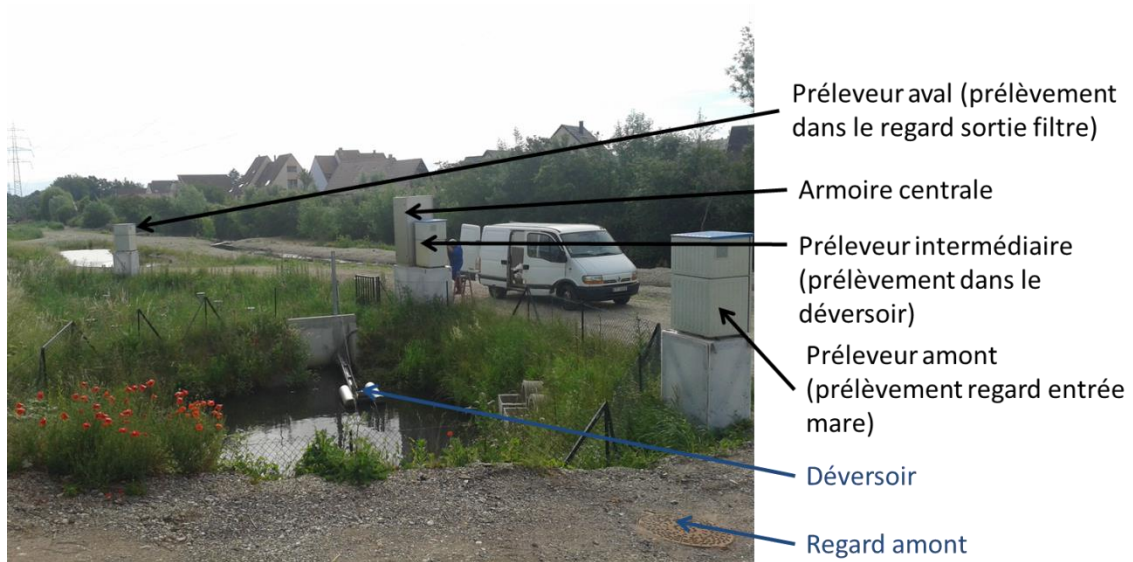
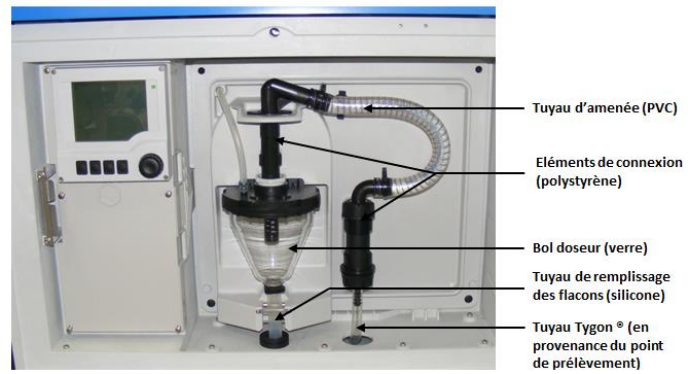


FIGURE 48: LOCALISATION DES PRELEVEURS AUTOMATIQUES ET DES POINTS DE PRELEVEMENTS



(a) Préleveur automatique



(b) Système d'aspiration de l'eau et matériaux



(c) Système de répartition de l'eau prélevée et matériaux

FIGURE 49: ELEMENTS CONSTITUTIFS D'UN PRELEVEUR AUTOMATIQUE

4.3. Que retenir de l'instrumentation de la filière de traitement ?

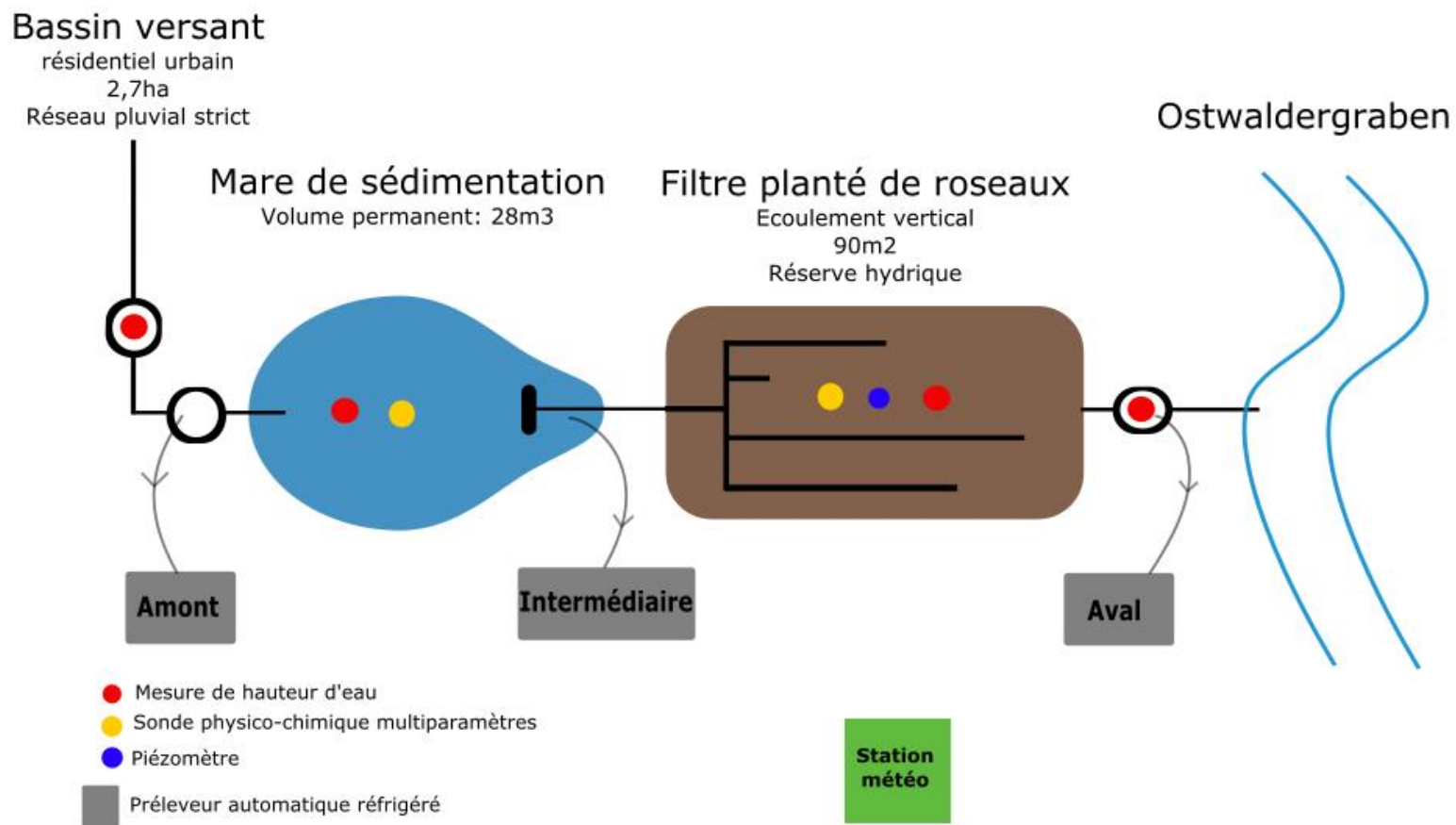


FIGURE 50: INSTRUMENTATION DE LA FILIERE DE TRAITEMENT

Chapitre 5 - Evaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides

5.	Evaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides	146
5.1.	Evaluation de la qualité des eaux pluviales	146
5.1.1.	Suivi ponctuel de la qualité des eaux pluviales: campagnes de prélèvement en temps de pluie	146
5.1.2.	Suivi ponctuel de la qualité des eaux pluviales : campagnes de prélèvement en temps sec	148
5.1.3.	Analyse de la matrice eau	148
5.2.	Evaluation de l'impact des eaux pluviales sur le vivant à l'aide des bio-essais	151
5.2.1.	Stratégie de prélèvement.....	152
5.2.2.	Protocole d'évaluation de la toxicité générale des échantillons	152
5.2.3.	Protocole d'évaluation de la génotoxicité des échantillons	154
5.2.4.	Protocole d'évaluation du potentiel perturbateur endocrinien des échantillons	155
5.2.5.	Interprétation des résultats	156
5.3.	Evaluation de la qualité des matrices solides.....	158
5.3.1.	Stratégie de prélèvement des sédiments et du sol.....	158
5.3.2.	Analyse des métaux dans le sol.....	159
5.3.3.	Analyse des HAP dans le sol	159
5.4.	Que retenir sur l'évaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides ?	161

5. Evaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides

5.1. Evaluation de la qualité des eaux pluviales

5.1.1. Suivi ponctuel de la qualité des eaux pluviales: campagnes de prélèvement en temps de pluie

5.1.1.1. Déclenchement des préleveurs

Les préleveurs automatiques sont déclenchés seulement en cas d'évènement pluvieux. Les 3 préleveurs sont asservis à la hauteur d'eau de la mare. Une augmentation du niveau d'eau dans la mare signifie qu'il y a un évènement pluvieux. L'automate situé dans l'armoire centrale est réglé pour déclencher les préleveurs s'il détecte une variation de hauteur d'eau suffisante dans la mare. C'est l'ultrason dans la mare relié à l'automate qui délivre cette information. La variation de hauteur d'eau nécessaire pour déclencher les préleveurs est à l'appréciation de l'opérateur, et est modifiée à chaque campagne de prélèvement. Elle est déterminée selon le niveau d'eau initial dans la mare et l'importance de l'évènement pluvieux à venir.

5.1.1.2. Programmes d'échantillonnage

Les programmes d'échantillonnage des 3 préleveurs sont asservis au temps. Bien qu'il ait été démontré que l'asservissement au volume écoulé avec prise de volume fixe est la méthode la plus performante (Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse and INSA de Lyon, 2010), ce n'était pas possible de la mettre en place sur notre système. En effet, les préleveurs automatiques sont équipés d'une pompe à membrane avec bol en verre, ce qui ne permet pas d'asservir les prélèvements au débit. Dans notre cas, dès que le début de l'évènement pluvieux est détecté, l'asservissement au temps est enclenché, avec le prélèvement d'un volume donné pendant un intervalle donné. Lors de la reconstruction de la chronique de débit au niveau du point de prélèvement, nous nous intéressons au volume écoulé au point de prélèvement durant la durée de remplissage de la bouteille. Un échantillon évènementiel moyen est ensuite reconstitué, pour lequel le volume prélevé dans chaque bouteille est proportionnel au volume écoulé au point de prélèvement, tel qu'expliqué ci-dessous.

Méthodologie de reconstitution de l'échantillon évènementiel moyen (Schmitt, 2014)

Soit : V_{m_i} le volume qui passe au point de prélèvement durant la durée Δt de remplissage de la bouteille i : $V_{m_i} = Q_i \times \Delta t$

$V_{m_{tot}}$ le volume total qui passe au point de prélèvement durant le prélèvement de toutes les bouteilles: $V_{m_{tot}} = \sum_{i=1}^n V_{m_i}$

V_{b_i} le volume prélevé dans la bouteille pendant Δt

$V_{b_{tot}}$ le volume total prélevé $V_{b_{tot}} = \sum_{i=1}^n V_{b_i}$

On définit le volume de l'échantillon composite tel que :

$$V_{echantillon\ composite} = \sum \alpha_i \times V_{b_i} \quad \text{ÉQUATION 5.1-1}$$

avec : $\alpha_i = \frac{V_{m_i}}{V_{m_{tot}}}$

Une version évolutive de ce calcul consiste à considérer 100% du volume de la bouteille i correspondant à la valeur maximale de α . Le volume V_{b_i} de la $i^{\text{ème}}$ bouteille contribuant ainsi à l'échantillon composite selon le ratio α_i/α_{max} (Figure 51). Si toutes les bouteilles sont pleines au moment de la collecte des échantillons, cela signifie que l'évènement pluvieux a duré plus longtemps que le prélèvement. On définit alors :

$$A = \frac{V_{m_{tot}}}{V_{m_{év. pluvieux}}} \quad \text{ÉQUATION 5.1-2}$$

Si A est supérieur à 90%, alors cela signifie que presque la totalité de l'évènement pluvieux a été échantillonnée et on garde alors les prélèvements, sous réserve que la pointe de débit ait eu lieu pendant la durée d'échantillonnage. Si A est inférieur à 90%, alors on ne garde pas l'échantillon. Si cela se produit trop souvent, alors il faut alors modifier le réglage du préleveur pour y remédier.

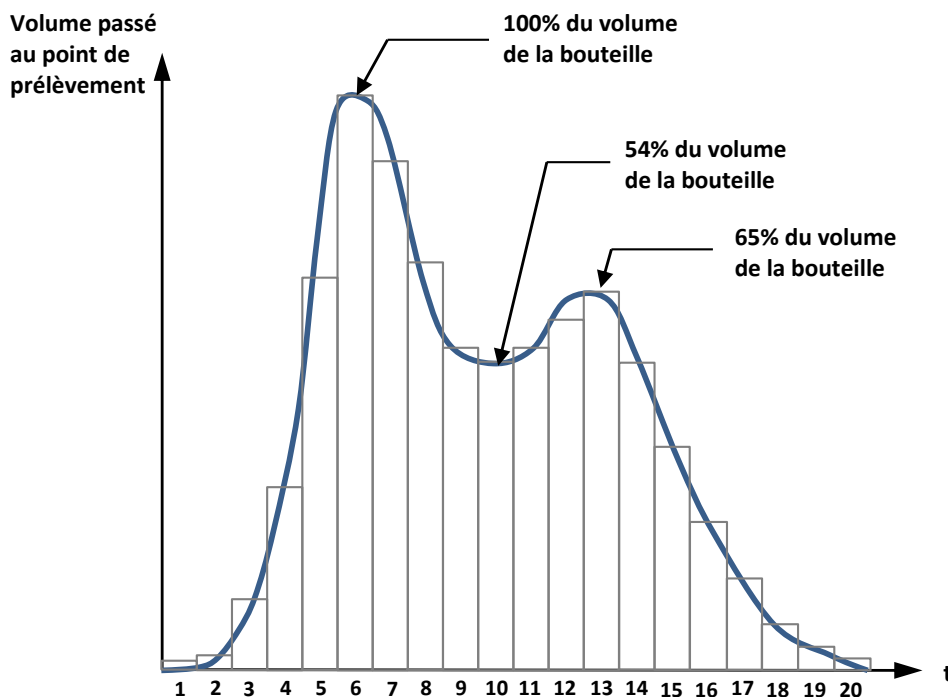


FIGURE 51: METHODOLOGIE DE RECONSTRUCTION DE L'ECHANTILLON EVENEMENTIEL MOYEN (SCHMITT, 2014)

Deux programmes d'échantillonnage ont été mis en place : le premier pour les points amont et intermédiaire et le second pour le point aval, les deux programmes se déclenchant en même temps. Les deux programmes ont été réalisés selon les temps de séjour estimés de l'eau dans la mare et le filtre, et des possibilités du préleveur.

Le premier programme prélève 200mL d'eau toutes les 3min pendant 6h. Cela permet de prélever pendant toute la période de déversement de la mare vers le filtre lors des événements pluvieux courts et longs. Le second programme prélève 200ml toutes les heures pendant 5jours. Cela permet de prélever pendant l'ensemble du déversement de l'eau traitée du filtre vers le regard aval.

TABLE 35 : PROGRAMMES D'ECHANTILLONNAGE

Point de prélèvement	Amont et intermédiaire	Aval
Volume d'un échantillon		200 mL
Nombre d'échantillons par bouteille		5
Volume d'une bouteille		5 x 200 mL = 1 L
Nombre de bouteilles par point d'échantillonnage		24
Fréquence de prélèvement	3 min	60 min
Durée de remplissage d'une bouteille	3 min x 5 = 15 min	60 min x 5 = 5 h
Durée totale de prélèvement	6h	5 jours

5.1.2. Suivi ponctuel de la qualité des eaux pluviales : campagnes de prélèvement en temps sec

Afin d'évaluer les dynamiques de stockage des micropolluants dans la filière de traitement, une campagne de prélèvement en temps sec a été réalisée sur la filière de traitement. L'eau du système a été prélevée en 3 points de prélèvement : dans la mare, dans le filtre planté de roseaux et dans le regard aval en sortie du filtre.

Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une canne de prélèvement suivant les recommandations d'AQUAREF pour les prélèvements en rivière (Botta et al., 2010).

5.1.3. Analyse de la matrice eau

Suite aux campagnes de prélèvement en temps de pluie ou en temps sec, les échantillons sont conditionnés (échantillons acidifiés pour les analyses des métaux dissous) dans un flaconnage adapté (verre pour les HAP, plastique pour les métaux) et envoyés pour analyse à un laboratoire prestataire certifié COFRAC.

Les analyses des paramètres globaux, des HAP et des métaux sont réalisées sur les échantillons en temps de pluie. Pour les échantillons en temps sec, les HAP et les métaux sont recherchés.

5.1.3.1. Analyse des paramètres globaux

Les **matières en suspension** (MES) sont déterminées par filtration sur filtre en fibres de verre (NF EN 872). À l'aide d'un équipement de filtration sous vide, l'échantillon est filtré sur un filtre en fibres de verre. Le filtre est ensuite séché à 105 ± 2 °C et la masse du résidu retenu sur le filtre est déterminée par pesée.

La teneur en **matières volatiles en suspension (MVS)** est déterminée de la même manière que pour les MES, avec une étape de calcination en plus (méthode adaptée de NF EN 872 et XP P 94-047).

Les **nitrites** et **nitrates** sont déterminés par analyse avec injection de flux (FIA) et détection spectrométrique (NF EN ISO 13395). L'échantillon est introduit à l'aide d'une valve d'injection dans une solution tampon à écoulement continu. Le nitrate contenu dans l'échantillon est réduit en nitrite par du cadmium métallique. Ensuite, une solution de réactif d'acide phosphorique est introduite. Le nitrite initialement présent et le nitrite résultant de la réduction du nitrate produisent une réaction de diazotation du sulfanilamide, en milieu acide, en un sel de diazonium, qui est ensuite transformé en un colorant rouge par couplage avec le dichlorure de N-(naphtyl-1) éthylènediamine. Le nitrite est déterminé, sans utilisation de la réduction au cadmium, directement par la diazotation et par la réaction de couplage citée ci-dessus. Le nitrate est donné par la différence (nitrite/nitrate- nitrite).

L'**ammonium** est dosé par spectrophotométrie au bleu d'indophénol (NF T 90-015-2). En milieu alcalin ($10,4 < \text{pH} < 11,5$), l'ammonium forme un composé de type indophénol par réaction avec du phénol et de l'hypochlorite, en présence de nitroprussiate comme catalyseur. La coloration obtenue est mesurée par spectrophotométrie, à une longueur d'onde voisine de 630 nm.

Les **orthophosphates** sont dosés par spectrométrie au molybdate d'ammonium (NF EN ISO 6878). Les ions orthophosphates réagissent avec une solution acide contenant des ions molybdate et de l'antimoine pour former un complexe d'antimonyl-phosphomolybdate. Ce complexe est ensuite réduit par de l'acide ascorbique pour former un complexe de bleu de molybdène de couleur vive. L'absorbance du complexe est mesurée pour déterminer la concentration en orthophosphates.

La **demande chimique en oxygène (DCO)** est déterminée par ébullition à reflux d'une prise d'essai de l'échantillon, en milieu acide, en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium, de sulfate d'argent (jouant le rôle d'un catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorures (NF EN 1899-1). L'excès de dichromate est déterminée avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence de la solution d'indicateur ou par un système de mesure potentiométrique. La DCO est calculée à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite.

La **demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO5)** est déterminée par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée (NF EN 1899-1). L'échantillon d'eau à analyser est prétraité et dilué avec différentes quantités d'eau de dilution enrichie en oxygène dissous et contenant un ensemencement de micro-organismes aérobies, avec suppression de la nitrification. L'échantillon est ensuite incubé à 20 °C pour une durée fixée de 5 jours à l'obscurité, dans un flacon entièrement rempli et fermé. La concentration en oxygène dissous est déterminée avant et après incubation.

Le **carbone organique total** (COT) et le **carbone organique dissous** (COD) sont déterminés par oxydation du carbone organique présent dans l'eau en dioxyde de carbone par combustion (NF EN 1484). Le carbone inorganique est éliminé par acidification et dosé séparément. Le dioxyde de carbone formé par l'oxydation est dosé après réduction en méthane (CH₄) par ionisation de flamme.

L'**azote Kjeldahl** (NTK) est déterminé par minéralisation de l'échantillon au sélénium pour former du sulfate d'ammonium, libération et distillation de l'ammoniac puis dosage par titrimétrie (NF EN 25663).

Le **phosphore** est dosé par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) (NF EN ISO 11885). Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par un détecteur. Les signaux du (des) détecteur(s) sont traités et contrôlés par un système informatique.

Les normes des méthodes d'analyses, les incertitudes et les limites de quantification (LQ) sont présentées dans l'Annexe 1.

5.1.3.2. Analyse des HAP dans l'eau

Les 16 **hydrocarbures aromatiques polycycliques** (HAP) sont dosés dans l'échantillon par HPLC avec détection par fluorescence après extraction liquide-liquide (NF EN ISO 17993). Les HAP présents dans l'échantillon aqueux sont extraits de l'échantillon d'eau à l'aide d'hexane. L'extrait est concentré par évaporation, et le résidu est repris dans un solvant approprié pour l'analyse par HPLC. Les HAP sont séparés par HPLC à l'aide d'une phase stationnaire appropriée, en utilisant un gradient d'élution. L'identification et la quantification sont effectuées au moyen de la détection par fluorescence avec programmation de longueurs d'onde pour les longueurs d'onde d'excitation et d'émission.

La liste de 16 HAP recherchés, les normes des méthodes d'analyses, les incertitudes et les limites de quantification (LQ) sont présentées dans l'Annexe 1.

5.1.3.3. Analyse des éléments traces métalliques dans l'eau

Les métaux sont déterminés sur la fraction totale et la fraction dissoute de l'échantillon.

Les **métaux totaux** sont dosés par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) (NF EN ISO 17294-2). L'échantillon est introduit dans un plasma induit par haute où les processus de transfert de l'énergie engendrés par le plasma provoquent la désolvation, la décomposition, l'atomisation et l'ionisation des métaux. L'extraction des ions du plasma est réalisée par une interface sous vide à pompage différentiel avec optique ionique intégrée et séparation sur la base de leur rapport masse/charge au moyen d'un spectromètre de masse. Les ions sont ensuite introduits dans l'unité de séparation des masses et détectés en utilisant un montage à multiplicateur d'électrons à dynode en continu, puis l'information ionique est traitée par un système de traitement des données. Enfin, la détermination quantitative des ions est réalisée après étalonnage avec des solutions d'étalonnage appropriées. La relation entre l'intensité du signal et la concentration en masse est généralement linéaire sur un intervalle étendu (habituellement supérieur à plusieurs ordres de grandeur). La méthode par ICP-MS permet d'obtenir des limites de quantifications plus basses qu'avec un ICP-OES.

Les **métaux dissous** sont dosés par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES), après filtration à 0,45µm de l'échantillon (NF EN ISO 11885). Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par un détecteur. Les signaux du (des) détecteur(s) sont traités et contrôlés par un système informatique. Une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de fond.

La liste des 7 métaux recherchés, les normes des méthodes d'analyses, les incertitudes et les limites de quantification (LQ) sont présentées dans l'Annexe 1.

5.2. Evaluation de l'impact des eaux pluviales sur le vivant à l'aide des bio-essais

Afin d'évaluer l'impact des eaux de la filière de traitement sur le vivant, des bio-essais ont été réalisés en complément des analyses physico-chimiques. Trois types de tests ont été effectués : l'évaluation de la toxicité générale de l'eau, de sa génotoxicité et ses effets perturbateur endocrinien. Ils ont été réalisés par un laboratoire d'analyse extérieur (Tronico Vigicell) dans le cadre du projet Lumieau-Stra.

Les protocoles présentés ci-dessous sont simplifiés. Plus de détails sur les différents tests sont disponibles dans Guérin et al. (2017).

5.2.1. Stratégie de prélèvement

Les objectifs des bio-essais sont d'évaluer :

1. l'efficacité de la filière de traitement à diminuer l'impact des eaux rejetées dans le milieu naturel en temps de pluie ;
2. l'impact de l'eau de la filière de traitement sur le vivant en temps sec (70% du temps de fonctionnement du système).

Ainsi, deux types de campagnes ont été réalisés. Des échantillons d'eau ont été prélevés en même temps que les campagnes de prélèvement pour les analyses chimiques (cf protocole §4.2.5) pour l'impact du système en temps de pluie et indépendamment de toute campagne d'analyse chimique pour l'impact du système en temps sec. En temps de pluie, l'eau est prélevée en trois points du système (entrée de la mare, sortie de la mare, sortie du filtre). En temps sec, un point de prélèvement supplémentaire est réalisé dans la mare de rejet connectée à l'Ostwaldergraben (Figure 52).

Les échantillons sont stockés dans des flacons de verre, conservés à 4°C et envoyés le jour même au laboratoire prestataire dans une glacière.

Quatre campagnes ont été réalisées : deux en temps de pluie au printemps et en été (27/05/2016 et 28/06/2017) et deux en temps sec en été et en hiver (12/09/2016 et 07/12/2016). L'ensemble des bio-essais présentés ci-dessus (toxicité générale, génotoxicité, perturbation endocrinienne) a été réalisées pour chaque campagne et sur tous les échantillons prélevés.

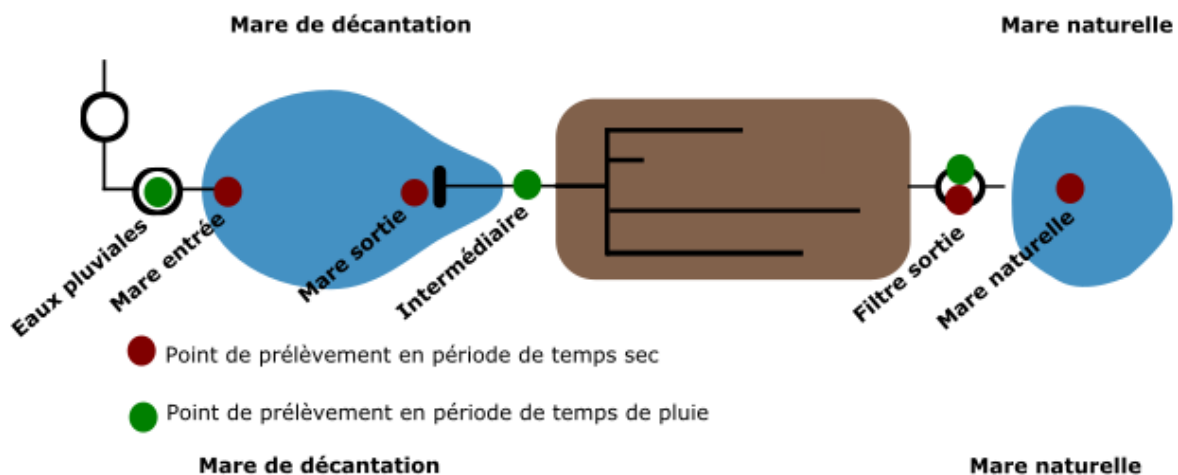


FIGURE 52: LOCALISATION DES POINTS DE PRELEVEMENT DANS LA FILIERE DE TRAITEMENT POUR LA REALISATION DES BIO-ESSAIS EN TEMPS SEC ET EN TEMPS DE PLUIE

5.2.2. Protocole d'évaluation de la toxicité générale des échantillons

La toxicité générale des eaux est évaluée sur cinq organismes différents : des bactéries, des algues, des levures, un champignon et des cellules humaines sanguines (Table 36). Deux types de bactéries et de levures sont utilisés : un modèle dit sauvage (sans modification) et

un modèle dit sensible avec suppression des pompes d'efflux. Ces pompes sont des protéines présentes dans les membranes qui permettent l'exportation de molécules de l'intérieur de la bactérie vers l'extérieur. Les expositions des modèles sont aiguë (impact à court terme), chronique (impact à long terme) ou les deux. Les critères d'effet sont l'inhibition de la croissance de la population (bactéries, algues, levures, champignon) ou la viabilité (cellule humaine). Tous les essais sont réalisés sur une eau filtrée (0,22 μ m).

TABLE 36: CARACTERISTIQUES DES BIO-ESSAIS UTILISES POUR L'EVALUATION DE LA TOXICITE GENERALE DES EAUX DE LA FILIERE DE TRAITEMENT

Organisme modèle	Type d'exposition	Critère d'effet	Durée d'exposition	Matrice
Bactéries (E. coli) : Un modèle sauvage et un modèle déplété en pompes d'efflux	Toxicité aigüe et chronique	Cinétique de croissance	8 h	Eau : Filtration 0.22µm, ajustement du pH si nécessaire
Algues (C. reinhardtii) : Un modèle sauvage et un modèle déplété en parois	Toxicité aigüe et chronique	Cinétique de croissance	3 j	Eau : Filtration 0.22µm, ajustement du pH si nécessaire
Levures (S. cerevisiae) : Un modèle sauvage et un modèle déplété en pompes d'efflux	Toxicité aigüe et chronique	Cinétique de croissance	24 h	Eau : Filtration 0.22µm ajustement du pH si nécessaire
Champignon (S. tritici) : Un modèle sauvage	Toxicité chronique	Cinétique de croissance	7 j	Eau : Filtration 0.22µm ajustement du pH si nécessaire
Cellules humaines (PBMC)	Toxicité aigüe	Viabilité	24 h	Eau : Filtration 0.22µm ajustement du pH si nécessaire

5.2.3. Protocole d'évaluation de la génotoxicité des échantillons

L'évaluation de la génotoxicité permet de déterminer si l'échantillon induit des modifications physique ou fonctionnelle dans le génome de l'organisme modèle. Les essais de génotoxicité sont réalisés sur des bactéries et des cellules humaines.

Les bactéries utilisées sont des organismes génétiquement modifiés (OGM), qui produisent de la lumière en cas de détérioration de leur ADN. Pour les cellules humaines, c'est la phosphorylation des histones (qui a lieu lors d'une détérioration de l'ADN) qui est détectée grâce à un marquage immunologique fluorescent.

TABLE 37 : CARACTERISTIQUES DES BIO-ESSAIS UTILISES POUR L'EVALUATION DE LA GENOTOXICITE DES EAUX DE LA FILIERE DE TRAITEMENT

Organisme modèle	Type d'exposition	Critère d'effet	Durée d'exposition	Matrice
Bactérie (E. coli) : Modifié	Activation système SOS	Luminescence	3h	Eau : Filtration 0.22µm, ajustement du pH si nécessaire
Cellules humaines: LST174 et AchN lignées cancer rénal et épithélium intestinal (colon)	Phosphorylation histone H2ax sur cellules avec forte et ou faible capacité de métabolisation	Immunocytochimie	24h	Eau : Filtration 0.22µm, ajustement du pH si nécessaire

5.2.4. Protocole d'évaluation du potentiel perturbateur endocrinien des échantillons

L'évaluation du potentiel perturbateur endocrinien est réalisée in vitro sur 3 types de cellules humaines (Table 38). Trois récepteurs hormonaux sont testés (androgène, œstrogène et thyroïdien). La présence de perturbateur endocrinien dans les eaux entraîne une activation ou une inactivation (action agoniste ou antagoniste) du récepteur qui sera révélé par un gène rapporteur (production de fluorescence).

TABLE 38 : CARACTERISTIQUES DES BIO-ESSAIS UTILISES POUR L'EVALUATION DU POTENTIEL PERTURBATEUR ENDOCRINIEN DES EAUX DE LA FILIERE DE TRAITEMENT

Organisme modèle	Type d'exposition	Critère d'effet	Durée d'exposition	Matrice
Cellule humaine : PALM lignée cancéreuse prostate modifiée	Agoniste Antagoniste interaction récepteur androgène	- Luminescence	19 h	Eau : Filtration 0.22 µm, ajustement du pH si nécessaire
Cellule humaine : HG5LN lignée carcinome utérus modifiée	Agoniste Antagoniste interaction récepteur thyroïdien	- Luminescence	19 h	Eau : Filtration 0.22, ajustement du pH si nécessaire µm
Cellule humaine : MELN lignée cancéreuse mammaire modifiée	Agoniste Antagoniste interaction récepteur oestrogénien	- Luminescence	19 h	Eau : Filtration 0.22, ajustement du pH si nécessaire µm

5.2.5. Interprétation des résultats

Le résultat d'un bio-essai est interprété selon des références :

- « Réf. » : eau pure (ajoutée au milieu de culture).
- « C+ » : contrôle positif (substance induisant la réponse).

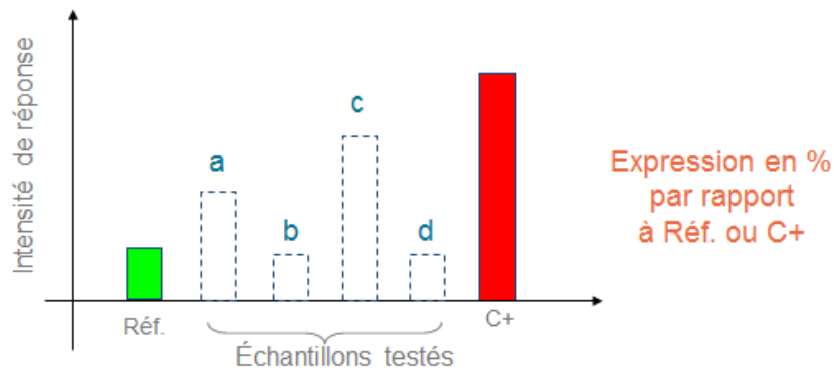


FIGURE 53 : INTERPRETATION DES RESULTATS D'UN BIO-ESSAIS SELON LA REFERENCE ET LE CONTROLE POSITIF (TRONICO VIGICELL, 2015)

L'intensité de la réponse de l'organisme à la mise en contact avec l'eau étudiée est exprimée en pourcentage par rapport à la référence ou au contrôle positif. Un code couleur est mis en place pour une meilleure visualisation des résultats (Table 39). Une réponse peut être positive ou négative. Par exemple, pour les bactéries, le critère d'effet est la cinétique de croissance. Si l'eau étudiée provoque une augmentation de la croissance des bactéries, alors la réponse sera positive et supérieure à 0% (référence, pas d'effet sur la croissance). Au contraire, si l'eau étudiée provoque une mort des bactéries, la réponse sera négative et inférieure à 0%.

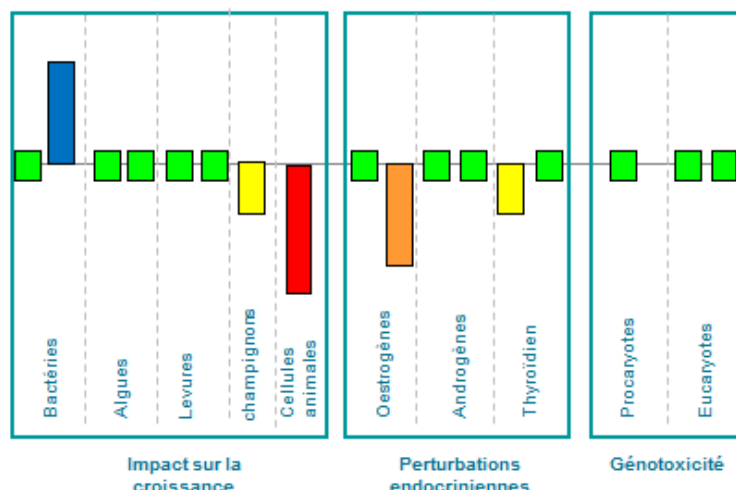


FIGURE 54:REPRESENTATION DES RESULTATS DES BIO-ESSAIS

TABLE 39: LIEN ENTRE RESULTATS DES BIO-ESSAIS ET LE CODE COULEUR ASSOCIE

		Effet fort	Effet moyen	Effet faible mais significatif	Pas d'effet significatif	Effet faible mais significatif	Effet moyen	Effet fort
Bactéries	AG100A	Au delà de -90%	de -30 à -90 %	de -15 à -30 %	de -15 à +15 %	de 15 à 30 %	de 30 à 90 %	Au delà de 90 %
	NR698	Au delà de -90%	de -60 à -90 %	de -30 à -60 %	de -30 à +30 %	de 30 à 60 %	de 60 à 90 %	Au delà de 90 %
Levures	WT	Au delà de -90%	de -60 à -90 %	de -30 à -60 %	de -30 à +30 %	de 30 à 60 %	de 60 à 90 %	Au delà de 90 %
	AD1-9	Au delà de -90%	de -30 à -90 %	de -15 à -30 %	de -15 à +15 %	de 15 à 30 %	de 30 à 90 %	Au delà de 90 %
Champignon	<i>Septoria tritici</i>	Au delà de -95%	de -60 à -95 %	de -30 à -60 %	de -30 à +30 %	de 30 à 60 %	de 60 à 95 %	Au delà de 95%
Algues	WTS	Au delà de -95%	de -60 à -95 %	de -30 à -60 %	de -30 à +30 %	de 30 à 60 %	de 60 à 95 %	Au delà de 95%
	CW15-J4							
Cellules humaines	PBMC	Au delà de -90%	de -50 à -90 %	de -20 à -50 %	≥ -20 %			
Génotox procaryote	rec A	Au delà de 90%	de 60 à 90 %	de 30 à 60 %	< 30 %			
Génotox eucaryote	LST274	Au delà de 95%	De 60 à 95 %	De 30 à 60 %	< 30 %			
	AchN	Au delà de 95%	De 60 à 95 %	de 30 à 60 %	< 30 %			
PE	HG5Ln	> à +95%	de +60 à +95 %	de +20 à +60 %	< +20 %			
	MELN	> à +95%	de +60 à +95 %	de +20 à +60 %	< +20 %			
	PALM	> à +95%	de +60 à +95 %	de +20 à +60 %	< +20 %			

5.3. Evaluation de la qualité des matrices solides

5.3.1. Stratégie de prélèvement des sédiments et du sol

Les sédiments de la mare sont prélevés manuellement. Un seul point de prélèvement est effectué dans la mare à cause de l'accessibilité difficile des sédiments au fond de la mare.

Dans le filtre, deux zones de prélèvement ont été définies. Dans une étude précédente (Walaszek et al., 2015), il a été démontré que l'alimentation en eau du filtre n'est pas uniforme et que deux zones se distinguent : la première est suffisamment alimentée en eau par les déversements pour permettre le bon développement des roseaux. La seconde zone est peu alimentée en eau et les roseaux sont moins développés. Cette frontière est donc visible à l'œil nu. Cette différence est aussi visible au niveau de la couche superficielle organique qui est peu présente dans la zone peu alimentée en eau. Dans chaque zone de prélèvement, 3 points de prélèvement sont choisis aléatoirement (Figure 56). A chaque point de prélèvement, le sol du filtre est prélevé à 3 profondeurs différentes : en surface du filtre (horizon organique), le sable en-dessous de la surface (couche de sable en contact avec l'horizon organique) et le sable plus en profondeur (sable sans trace visible de matière organique). Le détail des points de prélèvements dans le filtre est présenté dans la Figure 56. Les échantillons composites sont ensuite réalisés en mélangeant ensemble les couches de même profondeur des 3 points de prélèvement et de la même zone. Les échantillons sont envoyés pour analyse à un laboratoire prestataire certifié COFRAC.

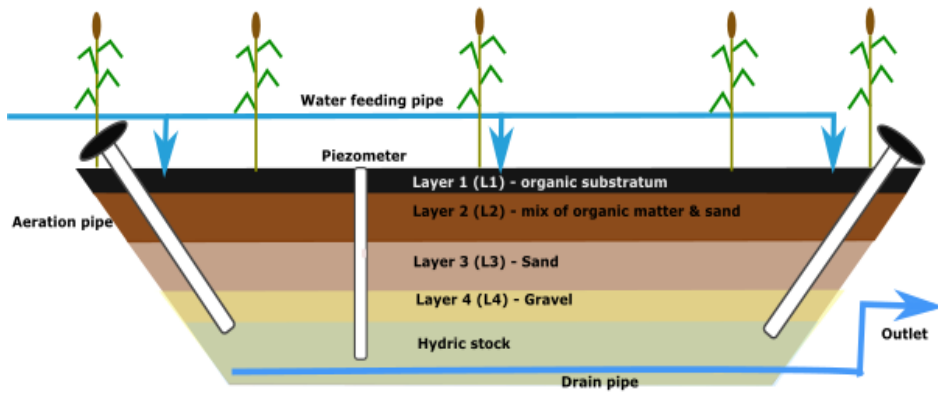


FIGURE 55: COUCHES PRELEVEES DANS LE FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (L1, L2 ET L3)

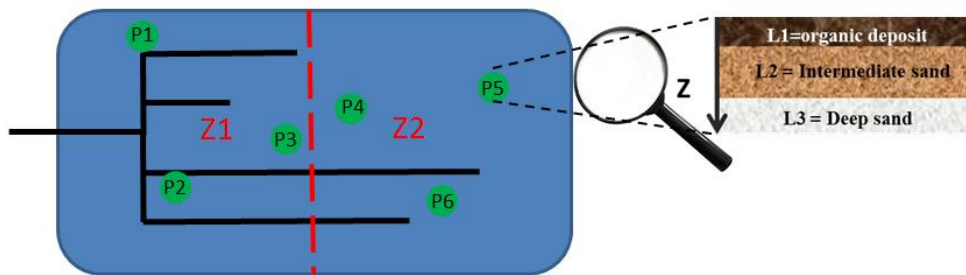


FIGURE 56: LOCALISATION DES POINTS ALEATOIRES DE PRELEVEMENTS (P1 A P6) A 3 PROFONDEURS (L1 A L3) DANS LA ZONE ALIMENTEE EN EAU (Z1) ET LA ZONE PEU ALIMENTEE EN EAU (Z2) DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX

5.3.2. Analyse des métaux dans le sol

Les métaux sont dosés par extraction à l'eau régale (NF EN ISO 11885 et NF EN 13346 méthode B). L'échantillon pour laboratoire est préparé en vue d'obtenir une prise d'essai représentative qui est extraite avec l'eau régale selon le mode de chauffage suivant : ébullition durant environ 15 min dans un tube en verre jaugé, ajustement au volume dans le même tube, en laissant décanter et ensuite transfert de la solution surnageante pour l'analyse. Les métaux dans la solution surnageante sont ensuite dosés par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).

La liste des 7 métaux recherchés, les normes des méthodes d'analyses, les incertitudes et les limites de quantification (LQ) sont présentées dans l'Annexe 1.

5.3.3. Analyse des HAP dans le sol

Les **HAP** sont dosés par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-MS) (NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)). L'extraction est effectuée en utilisant de l'acétone et de l'éther de pétrole. L'acétone est un extractant efficace, notamment parce qu'elle est capable de disloquer les agrégats de sol. L'éther de pétrole accroît l'efficacité de l'extraction et son utilisation comme solvant est nécessaire lors de la procédure de concentration qui suit. Il convient que toute méthode d'extraction des HAP utilise au moins 50 ml d'acétone et 50 ml d'éther de pétrole (pour un

échantillon ayant été soumis à un séchage chimique). Si l'échantillon utilisé est humide, il convient d'augmenter la quantité d'acétone jusqu'à au moins 100 ml. Différentes méthodes d'extraction peuvent conduire aux mêmes résultats, à condition qu'elles respectent les recommandations susmentionnées. Si l'échantillon contient une grande quantité d'eau ou si l'on a ajouté de l'eau, il convient d'ajouter du chlorure de sodium (NaCl) pour augmenter l'efficacité de l'extraction. L'échantillon brut prélevé sur le terrain est extrait à deux reprises avec de l'acétone, puis on ajoute de l'éther de pétrole à l'extrait d'acétone. L'extrait est lavé deux fois à l'eau puis la phase organique est déshydratée avec du sulfate de sodium anhydre. L'extrait est ensuite analysé par chromatographie capillaire en phase gazeuse. L'identification et la quantification des HAP sont effectuées par détection par spectrométrie de masse, en utilisant des HAP deutérés appropriés comme étalons internes.

La liste des 16 HAP recherchés, les normes des méthodes d'analyses, les incertitudes et les limites de quantification (LQ) sont présentées dans l'Annexe 1.

5.4. Que retenir de l'évaluation de la qualité des eaux pluviales et des matrices solides ?

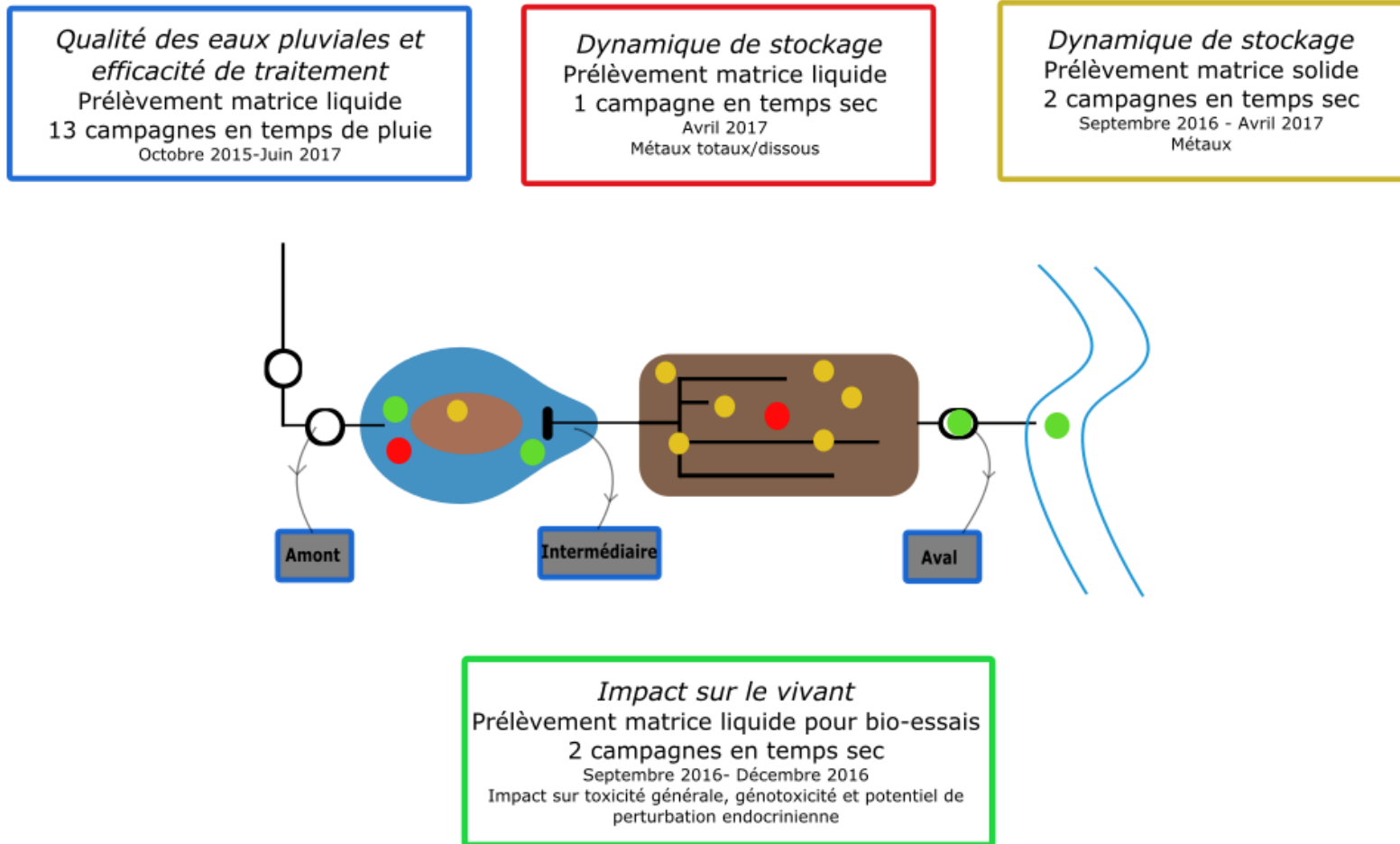


FIGURE 57: CAMPAGNES DE PRELEVEMENT POUR L'EVALUATION DE LA QUALITE DES EAUX PLUVIALES ET DES MATRICES SOLIDES

Chapitre 6 - Evaluation des capacités de sorption du filtre planté de roseaux

6.	Evaluation des capacités de sorption du filtre plantés de roseaux	163
6.1.	Prélèvement et composition chimique du sable du filtre planté de roseaux	163
6.2.	Mobilité des métaux dans le filtre planté de roseaux : extraction séquentielle	164
6.3.	Effet des caractéristiques de l'eau pluviale et du sable sur les capacités de rétention des métaux du filtre planté de roseaux : expériences batch	166
6.4.	Que retenir sur l'évaluation des capacités de sorption du sable du filtre planté de roseaux	169

6. Evaluation des capacités de sorption du filtre planté de roseaux

Les mécanismes de sorption des métaux sur le sable du filtre planté de roseaux sont déterminés à partir d'expériences d'extractions séquentielles (identification des phases minérales et organiques susceptibles d'être responsables de la sorption des métaux) et d'expériences batch (influence des paramètres clés de la sorption des métaux sur le sable).

6.1. Prélèvement et composition chimique du sable du filtre planté de roseaux

L'étude porte sur le sable constituant la première couche du filtre planté de roseaux. Les expériences sont réalisées premièrement sur des carottes du sable en place dans le filtre planté réalisées à trois profondeurs différentes (CW_{0-10} : de 0 à 10cm, CW_{10-20} : de 10 à 20cm et CW_{20-25} : de 20 à 25cm) après 6 ans de fonctionnement. Après tamisage (<1mm) et homogénéisation, des analyses chimiques et des extractions séquentielles sont réalisées sur les sous-échantillons. Les expériences sont ensuite réalisées sur le sable initial (avant construction du filtre) utilisé pour la construction de la première couche du filtre (sable #1, Holcim Bischwiller), après tamisage et homogénéisation. Sa distribution granulométrique est déterminée par fractionnement à l'aide d'un tamisage humide à travers une colonne de tamis (6 tailles de maillage: <500, <250, <200, <160, <100 μ m). Sa composition minéralogique est déterminée à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X sur l'échantillon complet du sable et sur sa fraction argileuse (<2 μ m) avec un diffractomètre Bruker Endeavor D4. Les fractions argileuses sont isolées par décantation et orientées sur lames de verre. Trois analyses par DRX sont réalisées : (a) sans traitement, (b) après saturation à l'éthylène glycol pendant 12 heures, et c) après chauffage à 490°C pendant 2 heures (Bout-Roumazeilles et al., 1999). Les minéraux argileux sont ensuite identifiés sur la base de leurs espacements inter-foliaires (Brindley and Brown, 1980) :

- Les minéraux argileux interstratifiés de type smectite/chlorite ont été caractérisés par un pic à 14,1 Å –inchangé après saturation à l'éthylène glycol–, et par un pic à 12 Å après chauffage;
- Les minéraux argileux interstratifiés de type illite/smectite ont été caractérisés par un pic entre 11 et 13 Å décalé à 11,5 - 13,5 Å après saturation à l'éthylène-glycol, et un pic à 10 Å après chauffage;
- L'illite a montré un pic de base à 10 Å dans les trois tests;
- La kaolinite a été caractérisée par un pic à 7,1 Å disparaissant après chauffage.

Une estimation semi-quantitative du pourcentage de chaque minéral dans la fraction argileuse a été réalisée, avec une erreur dans la reproductibilité des mesures inférieure à 5% pour chaque minéral.

Afin de déterminer l'évolution des teneurs en éléments majeurs et traces dans le filtre planté, des analyses chimiques sont réalisées sur le sable initial (sable #1) et sur les sous-échantillons du filtre (CW_{0-10} , CW_{10-20} et CW_{20-25}). Les échantillons solides sont broyés (<

80µm), homogénéisés, séchés à 105°C, minéralisés par fusion alcaline avec LiBO₂ puis repris dans une solution de HNO₃ concentré. Les analyses des éléments majeurs sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à émission optique à plasma couplé par induction (ICP-OES) Thermo Fischer ICAP 6500 et les analyses d'éléments traces sont faites avec un spectromètre de masse à plasma couple par induction (ICP-MS) Thermo Elemental X7. Les incertitudes analytiques sur les mesures ICP-OES et ICP-MS sont respectivement <10% et <5%.

Des calculs de bilans massiques ont été effectués à partir des résultats des analyses chimiques selon l'approche de l'élément immobile (H. W. Nesbitt, 1979). Le thorium est choisi pour la normalisation en raison de sa très faible solubilité dans les milieux géochimiques de surface (Fleury, 2016). Le bilan massique (gain absolu ou perte absolue) d'un élément (Gain/Perte, en %) dans un sous-échantillon de sol à la profondeur x à y par rapport au sable initial est calculé selon l'équation suivante (Équation 6.1-1) :

$$\begin{aligned} & \text{Gain/Perte (\%)} \\ & = \left(\frac{\text{Teneur en métal dans } CW_{x-y} / \text{Teneur en Th dans } CW_{x-y}}{\text{Teneur en métal dans le sable \#1} / \text{Teneur en Th dans le sable \#1}} - 1 \right) \times 100 \end{aligned} \quad \text{ÉQUATION 6.1-1}$$

6.2. Mobilité des métaux dans le filtre planté de roseaux : extraction séquentielle

La mobilité des métaux dans un milieu dépend de leur spéciation chimique. A l'aide d'une extraction séquentielle sur un sol ou des sédiments, on peut établir un diagnostic du comportement des métaux vis-à-vis des différentes phases (minérales et organiques) présentes, et quantifier les fractions potentiellement mobilisables / biodisponibles des métaux (évaluation des risques de contamination de l'environnement). L'extraction séquentielle est une méthode chimique indirecte : les différentes attaques chimiques sont réalisées pour sortir l'élément de son contexte structural et réaliser ensuite une analyse élémentaire des solutions d'extractions. L'extraction séquentielle consiste à extraire successivement sur le même échantillon les métaux contenus dans les phases solides des échantillons du filtre, et à récupérer différentes fractions qui contiennent les éléments extraits. Les réactifs extractants utilisés sont de force croissante, de manière à extraire la totalité des métaux, des moins fortement liés jusqu'aux plus fortement liés aux sables. Les fractions chimiques sont définies par le mode opératoire (réactif et conditions d'extraction) et ne sont par conséquent pas définies du point de vue de la minéralogie de l'échantillon. Cependant, il est commun de rattacher les fractions à des grandes classes de constituants du sol/sédiment pour lesquelles les extractants sont sélectionnés, et la dénomination des fractions correspond à la phase prépondérante ciblée. Ainsi, la méthode que nous employons fait la distinction entre 5 fractions : la fraction « échangeable », la fraction « liée aux carbonates », la fraction « liée aux matières organiques », la fraction « liée aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse » et la fraction « résiduelle » (Ribstein, 2015).

Il existe de nombreux protocoles d'extractions séquentielles différents. Le Bureau Communautaire de Référence européen (BCR) a développé un protocole unique en quatre étapes qui vise à unifier les différents protocoles existants. La méthode du BCR réunit les deux premières fractions (échangeables et liés aux carbonates), ce qui entraîne une perte d'information dans l'évaluation de la mobilité des métaux car les conditions pour mettre en solution les métaux échangeables et ceux liés aux carbonates ne sont pas les mêmes. Le protocole utilisé dans cette étude est issu de la combinaison de deux méthodes : la méthode dite de Tessier (Tessier et al., 1979) et la méthode du BCR (Rauret et al., 1999). Le mode opératoire pour une prise d'essai de 1 g est décrit ci-dessous (Table 40) :

TABLE 40 : PROTOCOLE D'EXTRACTION SEQUENTIELLE POUR LA DETERMINATION DE LA REPARTITION DES METAUX ENTRE LES DIFFERENTES PHASES SOLIDES DU SABLE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX ADAPTEE DE (TESSIER ET AL., 1979) ET (RAURET ET AL., 1999)

Etape	Fraction	Réactifs	pH	Température	Durée	Conditions
1	Echangeables	8 mL 1M MgCl ₂ ,	7	20 °C	1h	Agitation 50 rpm
2	Carbonates	8 mL 1M CH ₃ COONa, pH=5 (ajusté à l'acide acétique)	5	20 °C	5h	Agitation 50 rpm
3	Oxydes de Fe et Mn	40 mL 0,25M (NH ₂ OH) ₂ .H ₂ SO ₄ , pH=1,5-2 (ajusté à l'acide nitrique)	2	20 °C	16 h	Agitation 50 rpm
4	Matière organique	3 mL 0,02M HNO ₃ + 5 mL 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 3 mL 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 5 mL 3,2M CH ₃ COONH ₄ dans 20% HNO ₃	2	85±3°C	2h	
5	Résiduelle	2 mL HClO ₄ + 10 mL HF 1 mL HClO ₄ + 10 mL HF 1 mL HClO ₄ 10 mL HNO ₃ 10 mL eau régale 5 mL HNO ₃				Evaporation quasi-totale, puis reprise dans acide suivant.

L'extraction séquentielle a été réalisée sur les sous-échantillons du filtre (CW₀₋₁₀, CW₁₀₋₂₀ et CW₂₀₋₂₅). Préalablement séché et tamisé à 1mm, le sable est soumis aux 5 étapes d'extraction impliquant différentes solutions à acidité croissante. Après chaque étape, la solution d'extraction est recueillie dans un tube PEHD acidifié à pH<2 et stocké à 3°C jusqu'à analyse des éléments traces par ICP-MS. Les résultats sont fournis avec une incertitude inférieure à 10%. Toutes les solutions sont préparées en utilisant des produits chimiques de qualité « réactif » et de l'eau ultra-pure (pureté>18MΩ.cm).

La méthode d'extraction séquentielle de Tessier présente des limites. En effet, cette méthode est non sélective car chaque extractant est capable d'agir sur plusieurs fractions géochimiques du sol (Kheboian and Bauer, 1987). De plus, les métaux mobilisés lors d'une phase de l'extraction peuvent être redistribués dans les différentes fractions du sol, ce qui peut biaiser les résultats (Lebourg et al., 1998). Enfin, l'efficacité de l'extraction séquentielle

varie selon l'échantillon, sa minéralogie, sa teneur en métaux, etc. Afin de prendre en compte ces limites, le pourcentage d'ETM extrait à chaque étape est calculé par rapport à la teneur totale en ETM de l'échantillon, telle que déterminée après minéralisation de l'échantillon total par fusion alcaline. L'expérience est répliquée trois fois afin de comparer les concentrations extraites et d'évaluer l'efficacité de la méthode.

6.3.Effet des caractéristiques de l'eau pluviale et du sable sur les capacités de rétention des métaux du filtre planté de roseaux : expériences batch

Le comportement des métaux dans le filtre planté de roseaux est contrôlé par différents paramètres du filtre planté de roseaux tel que les conditions physico-chimiques du milieu (concentrations en polluants, pH, nature du substrat, temps de contact entre l'eau percolatrice et le substrat). Cette étude explore l'influence de ces paramètres sur le comportement macroscopique des ions Cu, Pb et Zn dans un système sable-solution. Des essais batch ont été réalisés avec le sable du filtre planté de roseaux: le sable est mis en contact avec une solution dans un réacteur sous agitation et pendant un certain temps de contact. Les paramètres clés investigués sont :

1. La **compétition entre métaux** (la sorption d'un métal est-elle influencée par la présence d'autres métaux ?)
2. La **composition du sable** (un changement de nature du sable, due par exemple à son altération, provoque-t-il un changement de ces capacités de sorption ?)
3. Le **temps de contact** (le temps de contact entre la solution de métaux et le sable influence-t-il la sorption des métaux ?)
4. Le **pH** (les variations de pH dans le filtre planté de roseaux influencent-elles la sorption des métaux ?)
5. La **concentration en métal** (une augmentation des concentrations en métal provoque-t-elle une diminution des capacités de sorption du sable ? Existe-t-il un risque de saturation du sable ?)

Le protocole de chaque expérience est présenté en Table 41.

TABLE 41: PROTOCOLES DES EXPERIENCES BATCH POUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES CLES SUR LA SORPTION DES METAUX PAR LE SABLE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX. LES EXPERIENCES SONT MENEES AVEC UN RAPPORT SOLIDE/SOLUTION EGAL A 1 (SABLE # 1 : SABLE NON UTILISE DU BV1 ; SABLE # 2 : SABLE NON UTILISE DU BV2)

Expérience	Réactifs	pH	Température	Durée	Conditions
Compétition entre métaux	0,5 μM de 3 solutions monométalliques (Cu, Pb et Zn) 50 \pm 0,1 mg de sable #1 49,625 mL d'eau déminéralisée Ajustement à HNO ₃ (5%) pour atteindre le pH	2 à 4	20 °C	48h	Agitation 50 rpm
Composition du sable	1,5 μM de solution monométallique (Cu, Pb ou Zn) avec 50 mg du sable #1 0,5 μM de solution monométallique (Cu, Pb or Zn) avec 50 mg du sable #2 5 μM de solution monométallique (Cu, Pb or Zn) avec 50 mg du sable #2 Eau déminéralisée Ajustement à HNO ₃ (5%) pour atteindre le pH	2 à 4	20 °C	24h	Agitation 50 rpm
Temps de contact	1,5 μM de solution monométallique (Cu, Pb ou Zn) avec 50 mg du sable #1 Eau déminéralisée Ajustement à HNO ₃ (5%) pour atteindre le pH	2 à 4	20 °C	1h à 14 jours	Agitation 50 rpm
pH	1,5 μM de solution monométallique (Cu, Pb ou Zn) avec 50 mg du sable #1 Eau déminéralisée Ajustement à HNO ₃ (5%) pour atteindre le pH	2 à 4	20 °C	24h	Agitation 50 rpm
Concentration en métal	5, 10, 20, 30 et 50 μM de solutions monométalliques (Cu, Pb ou Zn) 50 \pm 0,1 mg du sable #1 Ajustement à HNO ₃ (5%) pour atteindre le pH	2 à 4	20 °C	24h	Agitation 50 rpm

Après chaque expérience, un aliquot de la solution est prélevée dans le réacteur et est centrifugé. Le surnageant est prélevé et est recueilli dans un tube PEHD acidifié à pH<2 puis stocké à 3°C jusqu'à analyse des éléments traces par ICP-MS. Les résultats sont fournis avec une incertitude inférieure à 10%. Le pourcentage de sorption des métaux est ensuite évalué en comparant la concentration initiale connue introduite dans le réacteur C_0 et la concentration finale mesurée C_f (Équation 6.3-1):

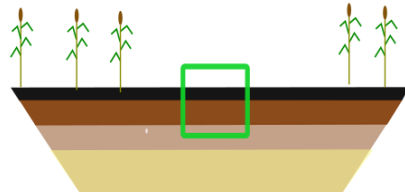
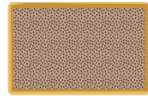
$$\% \text{ sorption} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

ÉQUATION 6.3-1

Les risques de sorption des métaux par les parois des réacteurs ont été évalués. Après chaque expérience de sorption, une expérience de désorption est réalisée avec le tube utilisé. Après avoir nettoyé les tubes 3 fois avec de l'eau distillée, 10 mL de HNO₃ à 1% y est introduit. Les tubes sont ensuite agités et stockés à 20°C. Après 48h, un aliquot de la solution est recueillie dans un tube PEHD acidifié à pH<2 et stocké à 3°C jusqu'à analyse des éléments traces par ICP-MS.

6.4. Que retenir de l'évaluation des capacités de sorption du sable du filtre planté de roseaux

TABLE 42 : EXPERIENCES REALISEES SUR LE SABLE DU FILTRE PLANTE POUR L'EVALUATION DES CAPACITES DE SORPTION DU CU, PB ET ZN

Type de sable utilisé	Zone de prélèvement	Composition	Mobilité des métaux	Mécanismes de rétention des métaux et influence des caractéristiques des EP sur les capacités de sorption
<div style="border: 1px solid green; padding: 5px; width: fit-content;">Sable en place 5 ans de fonctionnement 3 profondeurs</div>		Teneurs en métaux	<i>Extraction séquentielle</i> (5 fractions à mobilité décroissante)	
<div style="border: 1px solid orange; padding: 5px; width: fit-content;">Sable initial</div>		Composition minéralogique Distribution granulométrique Teneurs en métaux		<i>Expériences batch</i> Compétition entre Cu, Pb et Zn Variation du pH Concentration en métal Temps de contact Composition du sable

Chapitre 7 - Traitement de données

7.	Traitement de données.....	171
7.1.	Méthodes de calcul	171
7.1.1.	Détermination des caractéristiques hydrologiques des pluies.....	171
7.1.2.	Calcul des bilans hydriques	173
7.1.3.	Calcul des efficacités de traitement.....	176
7.2.	Outils d'analyse statistique.....	177
7.2.1.	Hierarchical Ascendant Classification (HAC)	177
7.2.2.	Analyse de la composante principale (ACP).....	177
7.2.3.	Les tests statistiques	177

7. Traitement de données

7.1.Méthodes de calcul

7.1.1. Détermination des caractéristiques hydrologiques des pluies

Définition d'un évènement pluvieux

Un évènement pluvieux est en général défini par une lame d'eau et une période de temps sec minimum entre deux séries de pluie. Nous avons testé deux définitions d'évènements pluvieux aux données de pluviométrie du bassin versant (Table 43). Ces définitions ont été établies dans le cadre d'études hydrologiques relatives au fonctionnement d'un ouvrage de traitement.

TABLE 43 : DEFINITIONS D'UN EVENEMENT PLUVIEUX

Référence	Critères
Définition 1 (Hannouche, 2012)	Hauteur d'eau >1mm Durée de temps sec >30min
Définition 2 (Sebastian, 2013)	Intensité moyenne >0,1mm/h Temps de pluie ≥4min Durée de temps sec >4h

En fonction de la définition utilisée, le nombre d'évènement pluvieux sur le bassin versant varie. Or les évènements pluvieux qui nous intéressent et dont nous voulons connaître les caractéristiques sont ceux provoquant un ruissellement dans le réseau séparatif pluvial et une arrivée d'eau dans la mare de sédimentation. A l'aide du capteur de hauteur présent dans la canalisation amont de la mare, nous connaissons un nombre théorique d'évènements pluvieux. C'est en comparant ce nombre et le nombre d'évènement pluvieux obtenu avec les deux définitions que nous avons décidé d'utiliser la définition 2. C'est la définition la moins restrictive. En effet, de par la sensibilité du pluviomètre et le pas de temps d'enregistrement de la station météo, les critères intensité moyenne et temps de pluie sont toujours respectés. Le seul critère discriminant est la durée de temps sec. Cette définition nous permet de prendre en compte toutes les séries pluvieuses car toutes les hauteurs de pluie supérieures à 0,1mm (précision du pluviomètre) sont regroupées en un évènement pluvieux jusqu'à ce que la durée entre séries pluvieuses soit supérieure à 4h.

Durée de pluie

La durée de pluie T_p (min) est le temps pendant lequel un évènement pluvieux est enregistré.

Hauteur de pluie

La hauteur de pluie (mm) est la hauteur d'eau cumulée sur toute la durée de l'évènement pluvieux.

Durée de temps sec

La durée de temps sec (h) est le temps séparant deux évènements pluvieux.

Intensité moyenne

L'intensité moyenne (I_{moy}) correspond à la hauteur de pluie (H) tombée sur toute la durée de la pluie (T_p) telle que :

$$I_{moy} (mm/h) = \frac{H (mm)}{T_p (min)} \times 60 \quad \text{ÉQUATION 7.1-1}$$

Intensité maximale sur 15 min

L'intensité maximale (mm/h) est calculée sur 15 min (I_{max15}). Pour un évènement pluvieux donné, des intensités sont calculées avec la hauteur de pluie précipitée toutes les 15 min. I_{max15} correspond au maximum de ces intensités.

Volume cumulé

Le volume d'eau (V) cumulé (m^3) est le volume d'eau ruisselé théorique sur l'ensemble de la surface du bassin versant (S) tel que :

$$V (m^3) = H(mm) \times 0,001 \times S(m^2) \quad \text{ÉQUATION 7.1-2}$$

Période de retour

La période de retour d'une pluie est sa probabilité d'occurrence. Les périodes de retour sont déterminées à partir des courbes intensité-durée-fréquence (IDF) (Figure 58).

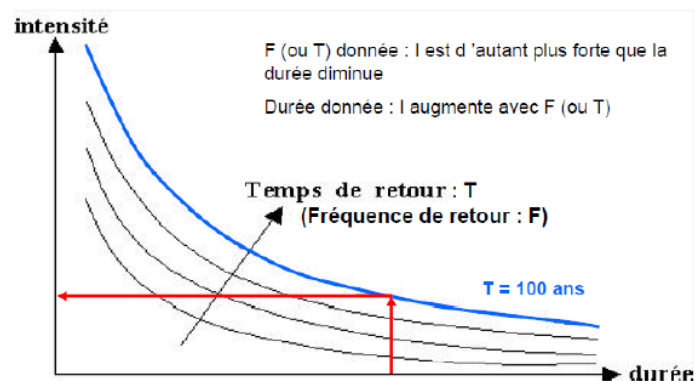


FIGURE 58: PRINCIPES DES COURBES IDF (INTENSITE/DUREE/FREQUENCE)

Ces courbes sont déterminées à partir de la formule de Montana (Mohyont and Demarée, 2006) :

$$I = a \times t^{-b} \quad \text{ÉQUATION 7.1-3}$$

Avec I l'intensité maximale, t le temps en min et a et b les coefficients de Montana. Les coefficients de Montana sont spécifiques à une zone géographique donnée. Afin de les calculer, il est nécessaire d'avoir un grand nombre de données. Il faut 3 à 4 fois plus de données que la période de retour à déterminer. Dans notre cas, nous avons 12 ans de

données disponibles à la station météo de la ville de Strasbourg située sur le bassin versant, ce qui ne permet pas de déterminer des périodes de retour supérieures à 3 ans. Nous avons donc utilisé les coefficients de Montana du poste Météo-France de Entzheim (à 8km du bassin versant). Les intensités sont calculées à partir des coefficients de Montana pour des durées allant de 6 à 1440 minutes et pour des périodes de retour variant de 1 semaine à 100 ans. Les intensités maximales calculées à partir de nos données de pluviométrie sont comparées à l'intensité théorique selon la période de retour. Si l'intensité maximale se situe entre deux courbes IDF, on retiendra celle avec la période de retour la plus élevée.

7.1.2. Calcul des bilans hydriques

Les hauteurs d'eau mesurées le long de la filière de traitement permettent de déterminer trois débits dans le système : le débit en entrée de la mare (Q_{em}), le débit en sortie de la mare (Q_{sm}) qui est égal au débit en entrée du filtre (Q_{ef}) et le débit en sortie de filtre (Q_{sf}).

7.1.2.1. Détermination du débit en entrée de mare

En appliquant un bilan de matière à la mare (Accumulation = Entrée – Sortie + Production), on obtient l'équation suivante :

$$V_{stock\ mare} = V_{entrée\ mare} + V_{pluie} - V_{sortie\ mare} - V_{infiltration\ mare} - V_{évaporation} \quad \text{ÉQUATION 7.1-4}$$

Avec $V_{stock\ mare}$ le volume stocké dans la mare de sédimentation, $V_{entrée\ mare}$ le volume en entrée de la mare, V_{pluie} le volume en entrée de mare provoqué par les précipitations, $V_{sortie\ mare}$ le volume de déversement dans le filtre et $V_{infiltration\ mare}$ le volume infiltrée au fond de la mare.

Afin de déterminer le débit en entrée dans la mare, on écrit :

$$Q_{entrée\ mare} = \frac{V_{entrée\ mare}}{\Delta t} \quad \text{ÉQUATION 7.1-5}$$

$$= \frac{V_{stock\ mare} + V_{sortie\ mare} + V_{infiltration\ mare} + V_{évaporation} - V_{pluie}}{\Delta t}$$

Le volume stocké dans la mare pendant Δt est calculé de la manière suivante :

$$V_{stock\ mare} = h_{mare(t+\Delta t)} \times S_{mare(t+\Delta t)} - h_{mare(t)} \times S_{mare(t)} \quad \text{ÉQUATION 7.1-6}$$

Le volume en sortie de mare est calculé tel que :

$$V_{sortie\ mare} = \begin{cases} 0 & \text{si } h_{mare} < 0,28 \\ 0,6519 \times h_{mare}^{5,062} & \text{si } 0,28 \leq h_{mare} \leq 0,39 \\ 0,4119 \times h_{mare} + 0,3781 & \text{si } h_{mare} \geq 0,4 \end{cases} \quad \text{Équation 7.1-7}$$

Cette loi de déversement de la mare dans le filtre $V_{\text{sortie mare}} = f(h_{\text{mare}})$ a été déterminée en injectant de l'eau dans le système jusqu'à remplissage complet et en suivant la hauteur d'eau dans la mare en fonction du temps lors de la vidange.

Le volume d'infiltration dans le fond de la mare $V_{\text{infiltration mare}}$ est calculé à partir de la loi de Darcy, en prenant $K=10^{-8}$ m/s correspondant aux 30cm d'argile présents au fond de la mare. Cela implique une infiltration de l'ordre de $1,9 \cdot 10^{-3}$ m/h.

Le volume de pluie sur la mare est calculé grâce à la formule :

$$V_{\text{pluie}} = h_{\text{pluie}} \times S_{\text{mare}} \quad \text{ÉQUATION 7.1-8}$$

Le volume évaporé de la mare est calculé d'après la formule de (Rohwer, 1931) :

$$V_{\text{évaporation}} = 0,484 \times (1 + 0,64 \times u) \times \left(1 - \frac{H_r}{100}\right) \exp\left(\frac{17,27 \times T}{237,3 + T}\right) \times S_{\text{mare}} \quad \text{ÉQUATION 7.1-9}$$

Avec u la vitesse du vent (m/s), H_r l'humidité relative de l'air (%) et T la température ambiante (C°)

Une reconstruction 2D de la mare de sédimentation a été créée à partir d'un relevé topographique fin. Cette reconstruction nous permet d'obtenir une loi de la surface de la mare en fonction de la hauteur d'eau $S_{\text{mare}} = f(h_{\text{mare}})$:

$$S_{\text{mare}} = 32,437 \times h_{\text{mare}} + 39,565 \quad \text{ÉQUATION 7.1-10}$$

7.1.2.2. Détermination du débit en sortie de filtre

De même pour le filtre, on obtient :

$$V_{\text{stocké filtre}} = V_{\text{entrée filtre}} + V_{\text{pluie}} - V_{\text{sortie filtre}} - V_{\text{évapotranspiration}} - V_{\text{infiltration}} \quad \text{ÉQUATION 7.1-11}$$

Avec $V_{\text{stocké filtre}}$ le volume stocké dans le filtre, $V_{\text{entrée filtre}}$ le volume déversé par la mare dans le filtre, V_{pluie} le volume en entrée de filtre provoqué par les précipitations, $V_{\text{sortie filtre}}$ le volume de sortie du filtre et $V_{\text{infiltration}}$ le volume d'eau infiltrée dans le fond du filtre.

Afin de déterminer le débit en sortie du filtre, on écrit :

$$\begin{aligned}
 & Q_{\text{sortie filtre}} \\
 &= \frac{V_{\text{sortie filtre}}}{\Delta t} \\
 &= \frac{V_{\text{entrée filtre}} + V_{\text{pluie}} - V_{\text{stocké filtre}} - V_{\text{évapotranspiration}} - V_{\text{infiltration}}}{\Delta t}
 \end{aligned}$$

Le volume en entrée du filtre est égal au volume en sortie de mare calculé précédemment. Le volume de pluie et le volume d'infiltration sont calculés de même que pour la mare.

Le volume d'évapotranspiration est évalué à partir des mesures de transpiration réalisées sur les *Phragmites australis* du filtre à différentes saisons (Table 44) à l'aide d'un analyseur de gaz CO₂/H₂O (Figure 59) grâce à la formule suivante :

$$\begin{aligned}
 & V_{\text{évapotranspiration}} \\
 &= \text{Taux d'évapotranspiration} \times 10^{-3} \times S_{\text{filtre}} \times \Delta t
 \end{aligned}$$

ÉQUATION 7.1-13

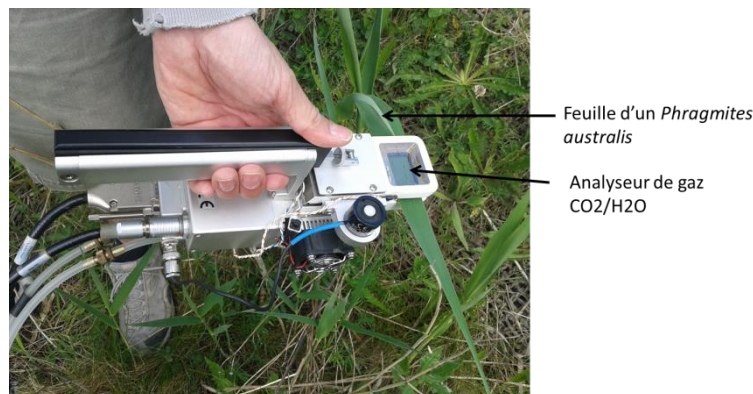


FIGURE 59: PRINCIPE DE L'ÉVALUATION DU TAUX D'ÉVAPOTRANSPIRATION DES ROSEAUX DU FILTRE PLANTE AVEC UN ANALYSEUR DE GAZ

TABLE 44: VALEURS D'ÉVAPOTRANSPIRATION MESURÉES SUR LES *PHRAGMITES AUSTRALIS* DE LA FILIÈRE DE TRAITEMENT

Saison	Taux d'évapotranspiration (L/m ² /h)
Hiver	0
Printemps	0,07
Été	1,57
Automne	0,31

Comme pour la mare, une reconstruction 3D du filtre a permis de déterminer une loi du volume d'eau dans le filtre en fonction de la hauteur d'eau :

$$V_{stocké\ filtre} = 0,4 \times (17,981 \times h_{filtre}^2 + 20,258 \times h_{filtre} + 1,1601) \quad \text{ÉQUATION 7.1-14}$$

7.1.3. Calcul des efficacités de traitement

Les efficacités de la mare, du filtre planté de roseaux et de la filière de traitement complète sont calculées pour l'ensemble des campagnes de prélèvements et des paramètres à partir des formules suivantes :

$$\text{Efficacité en concentration (\%)} = \frac{[X]_{entrée} - [X]_{sortie}}{[X]_{entrée}} \times 100 \quad \text{ÉQUATION 7.1-15}$$

$$\begin{aligned} \text{Efficacité massique (\%)} \\ = \frac{[X]_{entrée} \times Volume_{entrée} - [X]_{sortie} \times Volume_{sortie}}{[X]_{entrée} \times Volume_{entrée}} \times 100 \end{aligned}$$

avec $[X]_{entrée}$ la concentration du polluant X en entrée du compartiment, $Volume_{entrée}$ le volume d'eau en entrée du compartiment pendant la durée de prélèvement, $[X]_{sortie}$ la concentration du polluant X en sortie et $Volume_{sortie}$ le volume d'eau en sortie du compartiment pendant la durée de prélèvement.

Le calcul des efficacités de traitement n'est pas réalisé si les concentrations en entrée et en sortie sont comprises entre la limite de quantification (LOQ) et $10 \times LOQ$ (cas 4, Figure 60). En effet, d'après Choubert et al. (2011b), les incertitudes analytiques dans cette zone sont comprises entre 50 et 100%. Lorsque la concentration en entrée ou en sortie est inférieure à $10 \times LOQ$ (cas 1, 2 et 3, Figure 60), la concentration est remplacée par une valeur égale à $LOQ/2$.

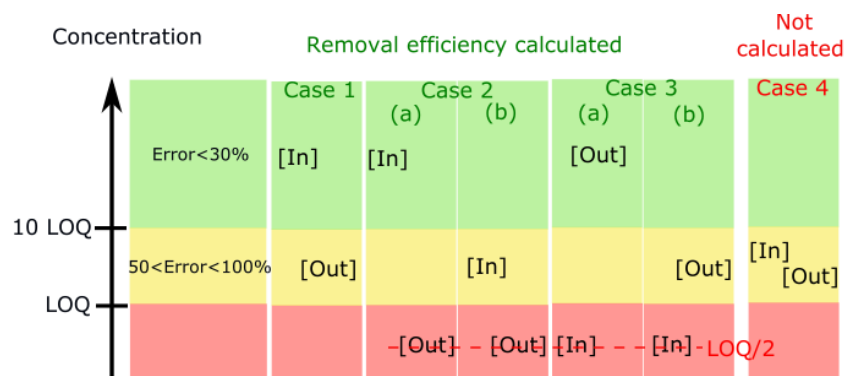


FIGURE 60: REGLES DE CALCUL DES EFFICACITES DE TRAITEMENT EN CONCENTRATION (LOQ : LIMITE DE QUANTIFICATION, [IN] : CONCENTRATION EN ENTREE DU COMPARTIMENT, [OUT] : CONCENTRATION EN SORTIE DU COMPARTIMENT) ADAPTE DE (CHOUBERT ET AL., 2011B)

7.2. Outils d'analyse statistique

7.2.1. Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)

La Classification Ascendante Hiérarchique est une méthode de classification itérative. La dissimilarité entre N objets est calculée. Les deux objets dont le regroupement minimise un critère d'agrégation donné sont regroupés ensemble, créant ainsi une classe comprenant ces deux objets. Ensuite, la dissimilarité entre cette classe et les $N-2$ autres objets est calculée avec le critère d'agrégation. Puis les 2 objets ou classes d'objets dont le regroupement minimise le critère d'agrégation sont regroupés ensemble. Ce processus est recommencé jusqu'à ce que tous les objets soient regroupés. Un dendrogramme, ou arbre binaire de classification, est ainsi réalisé. Il représente une hiérarchie de partition, et il est ainsi possible de choisir une partition en tronquant l'arbre à un niveau donné pour obtenir un nombre de classe. La détermination du nombre de classes à constituer à partir du dendrogramme se fait grâce à la méthode du "k-mean" qui donne un pourcentage d'inertie : plus il est proche de 100% et plus la répartition en classes sera juste.

7.2.2. Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode factorielle qui permet, à partir d'un jeu de données rectangulaires représentant n individus (appelées aussi « vecteurs ») définis par p variables (coordonnées de vecteurs), de déterminer des représentations géométriques de ces individus et de ces variables (Lamprea, 2009). Les représentations des individus permettent de déterminer s'il existe un agencement cohérent, non connu a priori, sur cette population. De la même façon, les représentations des variables permettent d'étudier la forme des liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. A travers cette analyse, on déterminera si l'on peut mettre en évidence des groupes dans l'ensemble des individus en observant quels sont les individus qui se distinguent des autres, ceux qui se ressemblent, etc. Pour les variables, on définira quelles sont celles qui ne sont pas corrélées aux autres et celles qui, à l'opposé, sont très corrélées entre elles. Il s'agit d'abord d'une méthode graphique de représentation qui permet de formuler des hypothèses à conforter à l'aide de modèles statistiques.

7.2.3. Les tests statistiques

7.2.3.1. Test de Shapiro-Wilk

Le test de Shapiro–Wilk teste l'hypothèse nulle H_0 selon laquelle un échantillon x_1, \dots, x_n est issu d'une population normalement distribuée. Si la p -value (probabilité d'obtenir la même valeur du test si H_0 était vraie) est strictement supérieure au seuil de signification α ($\alpha=0,05$ dans cette étude) alors H_0 est vraie et l'échantillon suit une loi normale.

7.2.3.2. Test de Student

Le test paramétrique de Student teste l'hypothèse selon laquelle les espérances de deux échantillons indépendants suivant une loi normale et de variance inconnue sont égales. Si la

p-value est inférieure à α alors les espérances ne sont pas égales et les deux échantillons sont significativement différents l'un de l'autre.

7.2.3.3. Test Wilcoxon Mann-Whitney

Le test Wilcoxon Mann-Whitney est un test non paramétrique (l'échantillon doit être symétrique et non plus normal). Il permet de comparer deux échantillons indépendants (k_1 et k_2) et d'identifier si les échantillons indépendants proviennent d'une même population ou de deux populations différentes. Si la p-value est inférieure à α alors les deux échantillons sont significativement différents l'un de l'autre.

7.2.3.4. Test de Kruskal Wallis

Le Test de Kruskal Wallis est une généralisation du test de Wilcoxon-Mann-Whitney à N échantillons. Ce test va permettre de déterminer si les N sommes des rangs se révèlent être trop disparates pour que l'unité de la population soit retenue. Si la p-value est inférieure à α alors au moins 1 échantillon est significativement différents des autres. Sinon, les N échantillons sont issus de la même population.

La Figure 61 résume l'ensemble de ces tests et leurs conditions d'application.

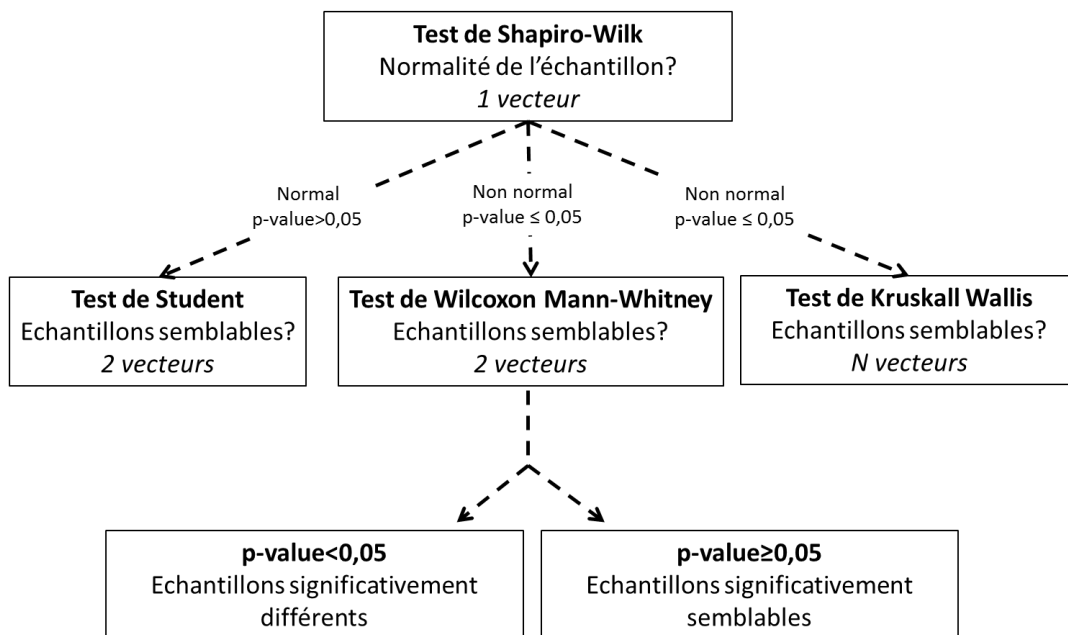


FIGURE 61: TEST STATISTIQUES PARAMETRIQUES ET NON-PARAMETRIQUES

Chapitre 8 - Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par les rejets pluviaux strictes

8.	Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par les rejets pluviaux stricts	180
8.1.	Objectif de la modélisation des flux générés par les rejets pluviaux stricts	180
8.2.	Modélisation des flux de micropolluants émis par le bassin versant	181
8.2.1.	Objectif	181
8.2.2.	Méthode	181
8.3.	Modélisation des écoulements verticaux sub-surfaciques dans le filtre planté de roseaux	184
8.3.1.	Développement du modèle.....	184
8.3.2.	Résolution numérique.....	186
8.3.3.	Vérification du modèle.....	192
8.3.4.	Analyse de sensibilité du modèle hydrodynamique	193
8.3.5.	Calage des paramètres hydrodynamiques.....	194
8.4.	Conclusion sur le matériel et méthode	197

8. Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par les rejets pluviaux stricts

8.1. Objectif de la modélisation des flux générés par les rejets pluviaux stricts

L'objectif final de la modélisation du fonctionnement du site d'étude (bassin versant et système de traitement) est d'obtenir un outil d'aide à la décision et au dimensionnement. A terme, le modèle devra permettre d'obtenir, à partir d'une hauteur de pluie, les volumes d'eau en entrée de la mare, du filtre et en sortie et les quantités de micropolluants retenus par le système. Dans ce chapitre, nous présenterons les deux premières étapes du développement de ce modèle intégratif (Figure 62). La première étape est le développement d'un modèle hydrologique permettant de calculer, à partir de la hauteur d'eau d'un événement pluvieux, les charges de micropolluants en entrée du système de traitement. A terme, ce modèle permettra de déterminer l'impact d'un bassin versant sur le milieu naturel, et l'intérêt de traiter ses rejets pluviaux. La seconde étape est le développement d'un modèle des écoulements verticaux 1D dans le filtre planté de roseaux variablement saturé. A terme, ce modèle permettra entre autre de déterminer l'impact des périodes de temps sec prolongées sur le fonctionnement général du filtre.

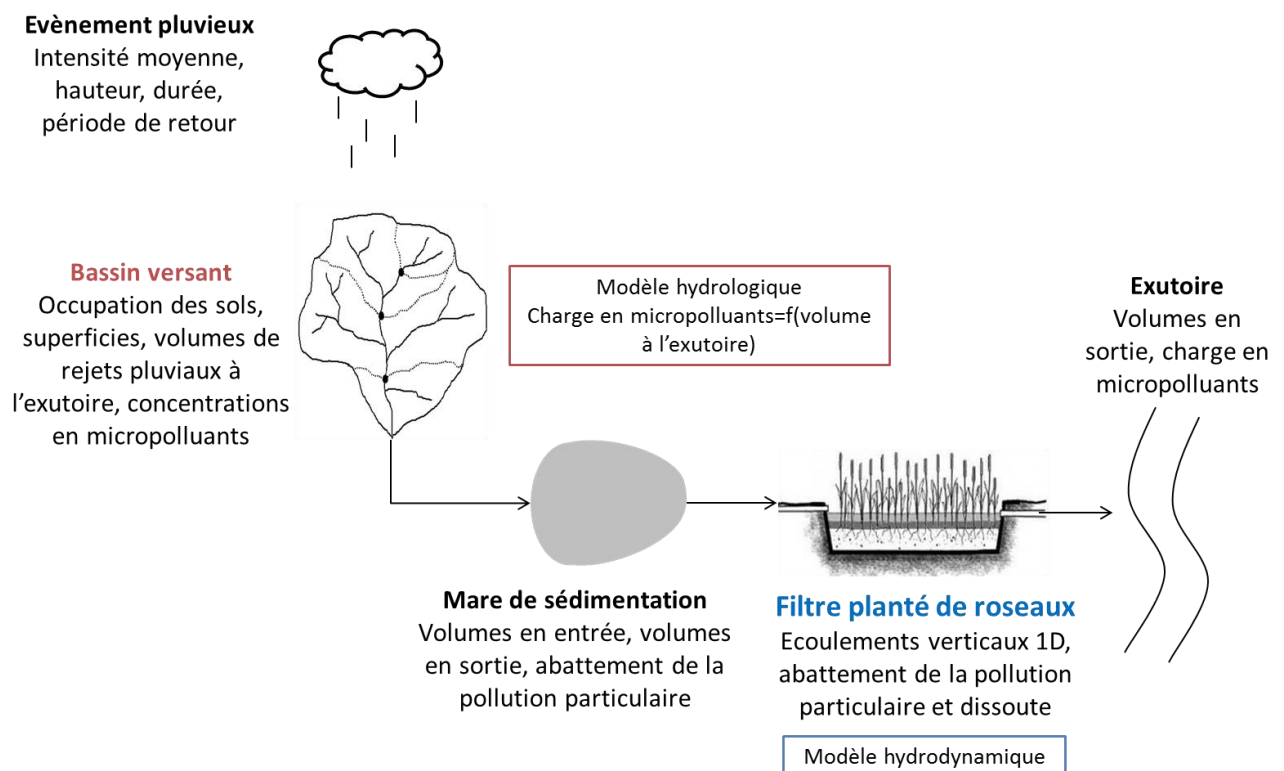


FIGURE 62: PRINCIPE DU MODELE INTEGRATIF DU FONCTIONNEMENT DE L'OUVRAGE DE TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES

8.2. Modélisation des flux de micropolluants émis par le bassin versant

8.2.1. Objectif

L'estimation des charges de micropolluants en entrée des systèmes d'eaux pluviales est une condition préalable fondamentale lors de la préparation de stratégies pour réduire les rejets de micropolluants des eaux pluviales dans les eaux naturelles (Vezzaro, 2015). La connaissance tant quantitative que qualitative des flux de micropolluants permet d'une part d'anticiper l'impact environnemental des eaux pluviales sur le milieu récepteur et par ailleurs un meilleur dimensionnement des systèmes de dépollution des eaux pluviales. Cet objectif se heurte à une difficulté majeure : les charges de micropolluants issus des eaux pluviales strictes vont dépendre de la variabilité extrême de l'hydrologie du bassin versant, de son urbanisation (habitats, routes, couvertures végétales) ainsi que des activités artisanales ou industrielles, proches ou lointaines, génératrices de rejets atmosphériques et dont les particules sont susceptibles de précipiter et de ruisseler.

L'objectif ici est de modéliser les charges de micropolluants (métaux et HAP) arrivant dans le système de traitement à partir de données d'émissions de polluants issues de la littérature. Les charges calculées théoriques seront ensuite comparés aux résultats des campagnes de prélèvement.

8.2.2. Méthode

Les charges de micropolluants (métaux et HAP) sont calculées grâce à un modèle basé sur la connaissance du type de surface constituant le bassin versant, des facteurs d'émission des micropolluants et des flux volumiques mesurés (Figure 63). Les campagnes analytiques permettent de tester les capacités du modèle à reproduire la réalité.

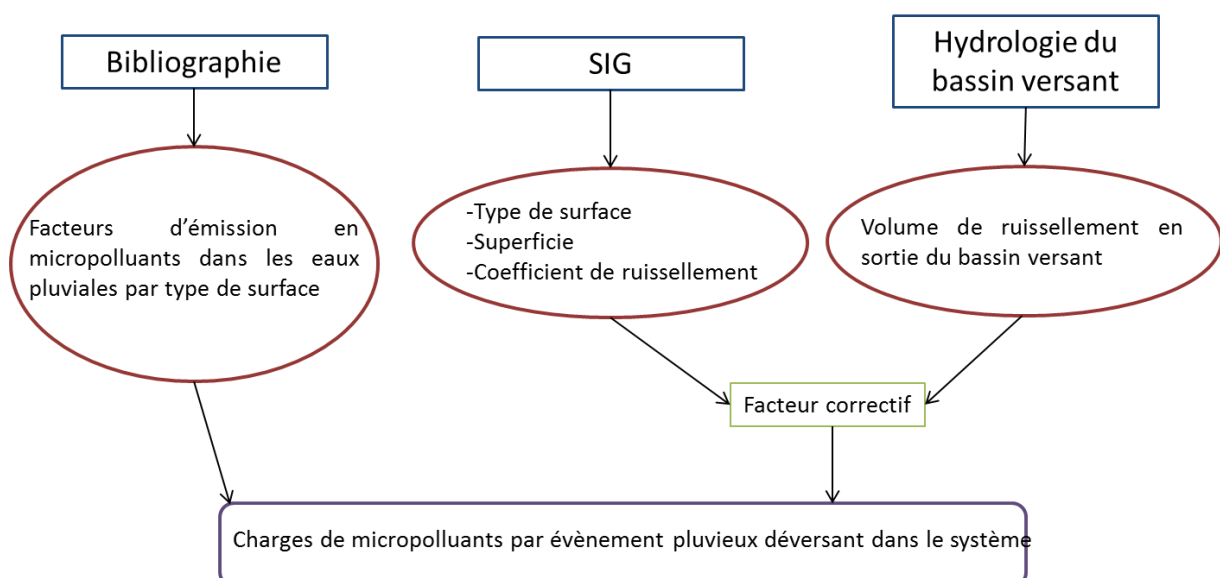


FIGURE 63 : METHODE POUR LA DETERMINATION DES CHARGES DE MICROPOLLUANTS EN SORTIE DU BASSIN VERSANT

La charge d'un micropolluant x pour une pluie i donnée sur une surface S se calcule avec l'équation suivante :

$$\text{Charge}_{x,i} = \left(\sum_{s=1}^k S_s \times E_{s,x} \times CR_s \times h_{pluie,i} \right) \times FC \quad \text{Équation 8.2-1}$$

avec la charge en μg , s le type de surface, S la surface en m^2 , E l'émission du micropolluant pour le type de surface s en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, CR le coefficient de ruissellement adimensionnel pour une surface s donnée, $h_{pluie,i}$ le cumul moyen d'eau précipitée pour une pluie i en m , $V_{ruissellé,i}$ le volume ruisselé mesuré en m^3 et FC le facteur correctif tel que :

$$FC = \frac{V_{ruissellé,i}}{\sum_s (CR_s \times S_s) \times h_{pluie,i}} = \frac{\text{Volume ruisselé mesuré}}{\text{Volume ruisselé théorique}}$$

Sans ce facteur correctif, on supposerait que la lame d'eau se répartie de façon homogène sur toute la surface du bassin versant, ce qui ne correspond pas à la réalité hydrologique. Ce facteur doit être inférieur à 1, le volume de ruissellement théorique étant supposé supérieur au volume de ruissellement réel mesuré.

Le type de surface et leur superficie sur le bassin versant est déterminée à partir de photos aériennes combinées à la base de données de l'Eurométropole de Strasbourg traitées sous ArcGis. Ce travail a été réalisé par le bureau d'étude IRH, dans le cadre du projet Lumieau-STRA. Le volume ruisselé mesuré est évalué à partir des données de hauteurs d'eau dans la mare de sédimentation et d'un bilan hydrique, comme présenté dans le §7.1.2.1. La hauteur d'eau de la pluie est mesurée par la station météorologique sur le site. Les données d'émission de micropolluants sont issues d'une étude de (Göbel et al., 2007). Ces données sont présentées dans la Table 45.

TABLE 45: CONCENTRATIONS EN METAUX ET HAP MOYENNE, MIN ET MAX EMISES PAR TROIS TYPES DE SURFACE

			Types de surface		
			Jardins, terre cultivée, herbe	Toits (tuiles, fibres ciment, bitume, béton, verre) avec descentes en zinc	Route de service
Métaux (µg/L)	Cd	Moyenne	0,7	0,8	1,6
		Min	0,1	0,2	--
		Max	3,9	1,0	--
	Zn	Moyenne	80	1851	400
		Min	5	24	15
		Max	235	4880	1420
	Cu	Moyenne	11	153	86
		Min	1	6	21
		Max	355	3,4	140
	Pb	Moyenne	9	69	137
		Min	2	2	98
		Max	76	493	170
	Ni	Moyenne	2	4	14
		Min	1	2	--
		Max	14	7	--
Cr	Moyenne	3	4	10	
	Min	2	2	--	
	Max	8	6	--	
Somme des HAP (µg/L)	Moyenne	0,39	0,44	4,5	
	Min	0,04	0,35	--	
	Max	0,76	0,6	--	

Les charges calculées théoriques sont comparées aux charges réelles mesurées dans les eaux pluviales en entrée du système de traitement au cours des campagnes analytiques en temps de pluie afin de tester la représentativité de la réalité du modèle. Lorsque la concentration d'un micropolluant est en dessous de sa limite de quantification (LQ), la charge est calculée à partir de la LQ divisée par deux.

8.3. Modélisation des écoulements verticaux sub-surface dans le filtre planté de roseaux

8.3.1. Développement du modèle

8.3.1.1. Equation de Richards sous sa forme mixte

L'objectif de ce modèle est de décrire une succession d'écoulements unidimensionnels verticaux en milieux saturé et non saturé, dans une succession de couches de matériaux isotropes.

En régime stationnaire, le flux d'écoulement est décrit par l'équation de Darcy (Équation 8.3-1), (Darcy et al., 1856) :

$$q = -K(\theta)\nabla(h + z) \quad \text{ÉQUATION 8.3-1}$$

avec h la pression en eau $h = \frac{p}{\rho g}$ où q est le flux d'écoulement (m.s^{-1}), $K(\theta)$ la conductivité hydraulique en fonction de la teneur volumique en eau (m.s^{-1}), p la pression en eau (kg. m.s^{-2}), ρ la masse volumique de l'eau (kg. m.s^{-3}), g l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}), et z l'axe vertical orienté vers le haut ou la profondeur du substrat (m).

La fonction de conductivité hydraulique $K(\theta)$ est définie par l'équation de Van Genuchten (Équation 8.3-2) (Van Genuchten, 1980b) :

$$K(\theta) = K_s \theta_e^{1/2} \left[1 - \left(1 - \theta_e^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad \text{ÉQUATION 8.3-2}$$

où K_s est la conductivité hydraulique à saturation, θ_r et θ_s les teneurs en eau résiduelle et à saturation, m une constante du sol et $\theta_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left(\frac{1}{1 + |\alpha h|^n} \right)^m$ la teneur en eau effective en fonction de la teneur en eau volumique θ et de la charge h , où α , m et n sont les facteurs de forme des paramètres de Van Genuchten.

La fonction de conductivité hydraulique peut être exprimée selon la teneur en eau θ ($K(\theta)$, Équation 8.3-2) mais aussi selon la charge h ($K(h)$, Équation 8.3-3) :

$$K(h) = K_s \left[\theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left(\frac{1}{1 + |\alpha h|^n} \right)^m \right]^{1/2} \left[1 - \left(1 - \frac{1}{1 + |\alpha h|^n} \right)^m \right]^2 \quad \text{ÉQUATION 8.3-3}$$

Pour décrire un régime non stationnaire, il faut associer l'équation de Darcy (Équation 8.3-1) qui décrit le flux d'écoulement et l'équation de conservation de la masse en 1D (Équation 8.3-4) (Kutílek et al., 1994) qui décrit la variation du taux de remplissage des pores :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\text{div}(q) + q_0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-4}$$

avec q_0 un terme puits/source.

On obtient alors l'équation de Richards (Richards, 1931) sous plusieurs formes :

- la forme en Θ , teneur volumique en eau :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) = q_0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-5}$$

Avec la fonction de diffusion $D = K(\theta) \frac{\partial h}{\partial \theta}$,

- la forme en h , pression en eau:

$$C(h) \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial K(h)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial h}{\partial z} \right) = q_0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-6}$$

Avec $C(h)$ la fonction capillaire $C(h) = \frac{\partial \theta}{\partial h}$

- la forme mixte en Θ et en h :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial K(h)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial h}{\partial z} \right) = q_0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-7}$$

8.3.1.2. *Adaptation de l'équation de Richards aux écoulements en milieu saturé*

En milieu saturé (par exemple lors du flacage en surface du filtre), la teneur en eau volumique Θ est égale à la teneur en eau à saturation Θ_s (constante). Les termes $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ et $\frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)$ de l'équation de Richards (Équation 3.4-10) sont alors nuls. Sous cette forme, l'équation de Richards est insuffisante pour décrire les écoulements en milieux non saturés et saturés.

Il faut introduire un terme rendant compte de la compressibilité du milieu poreux : $S_{sw} S_s \frac{\partial h}{\partial t}$ avec S_{sw} le coefficient d'emmagasinement adimensionnel et $S_s = \frac{\theta}{\theta_s}$ la saturation en eau du milieu.

En introduisant ce terme dans l'Équation 3.4-10, on obtient :

- Pour la forme en Θ :

$$\left(1 + S_{sw} \frac{\theta}{\theta_s} \frac{\partial h}{\partial \theta}\right) \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\partial K}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) = q_0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-8}$$

- Pour la forme en h :

$$\left(C(h) + S_{sw} \frac{\theta}{\theta_s}\right) \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial K(h)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial h}{\partial z}\right) = q_0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-9}$$

Avec la fonction de capillarité $C(h)$ telle que $C(h) = \frac{\partial \theta}{\partial h}$.

Les travaux de (Tapia, 2010) ont montré que l'usage de la forme de l'équation de Richards influençait les bilans de matière selon le type de condition aux limites, de conditions initiales ainsi que la nature homogène ou hétérogène des milieux poreux. Dans la suite, les différentes formes seront utilisées.

8.3.2. Résolution numérique

8.3.2.1. Résolution de l'équation de Richards sous la forme θ

L'équation 8.3-8 est une équation mixte de type hyperbolique-parabolique. En utilisant la méthode de séparation des opérateurs, l'équation initiale est transformée en un problème convectif et un problème diffusif :

$$\text{Forme convective} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\partial K}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} = q_0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-10}$$

$$\text{Forme diffusive} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \theta}{\partial z}\right) = 0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-11}$$

La résolution numérique est effectuée indépendamment pour les deux termes en utilisant des schémas de discrétisation spécifiques et efficaces (Karlsen and Risebro, 1997). L'espace est discrétisé avec un maillage uniforme tel que $\Delta z > 0, \Delta z = \frac{L}{N} = z_{j+1/2} - z_{j-1/2}$; $z(j) = z_j = \frac{\Delta z}{2} + (j - 1)\Delta z$, avec L la longueur du domaine, N le nombre de maille choisi et $j = 1$ à N .

8.3.2.1.1. Résolution du problème convectif

Le problème hyperbolique (Équation 8.3-10) est résolu en utilisant la méthode des volumes finis consistant au calcul de la variable d'état sur le volume de contrôle $z_{j-1/2}, z_{j+1/2}$, avec $z_{j+1/2} = z_j + \Delta z/2$. Le schéma standard de Volume Fini pour les lois de conservation est utilisé dans cette étude (Godunov, 1959),

$$\theta_j^{n+1} = \theta_j^n - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\Delta t}{\Delta z} \left(F_{j+1/2}^n - F_{j-1/2}^n\right) + \Delta t \cdot q_0 \cdot \delta_{1j} \quad \text{ÉQUATION 8.3-12}$$

Avec $F_{j+1/2}^n$ la fonction de flux du problème de Riemann à l'interface $z_j + \Delta z/2$, et θ_j^{*n+1} la solution intermédiaire à l'instant $n+1$ au nœud j . De plus, le flux de Godunov est utilisé avec l'expression suivante,

$$F_{j+1/2}^n = F(\theta_j^n, \theta_{j+1}^n) \quad \text{ÉQUATION 8.3-13}$$

$$= K(\theta_{j+1}) \text{ si } \frac{\partial K(\theta_j)}{\partial \theta} < 0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-14}$$

$$= K(\theta_j) \text{ si } \frac{\partial K(\theta_j)}{\partial \theta} \geq 0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-15}$$

Le schéma explicite est stable sous la condition de Courant,

$$-\frac{\partial K(\theta_j)}{\partial \theta} \frac{\Delta t}{\Delta z} \leq 1 \quad \text{ÉQUATION 8.3-16}$$

8.3.2.1.2. Résolution du problème diffusif

Le coefficient de diffusion de l'Équation 8.3-11 est évalué en approximant sa primitive en fonction de θ par une méthode intégrale,

$$D^*(\theta) = \int_{\theta_r}^{\theta} D(\theta) d\theta \quad \text{ÉQUATION 8.3-17}$$

D^* est introduit dans l'Équation 4 2 utilisant la règle de Leibniz :

$$\frac{\partial D^*(\theta)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\int_{\theta_r}^{\theta} D(\theta) d\theta \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-18}$$

$$= D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} - D(\theta_r) \frac{\partial \theta_r}{\partial z} + \int_{\theta_r}^{\theta} \frac{\partial D(\theta)}{\partial z} d\theta \quad \text{ÉQUATION 8.3-19}$$

$$= D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} + 0 + 0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-20}$$

D'où :

$$\frac{\partial^2 D^*(\theta)}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-21}$$

On peut donc réécrire l'Équation 8.3-11 telle que :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\partial^2 D^*(\theta)}{\partial z^2} = 0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-22}$$

L'équation diffusive est résolue en utilisant la méthode des éléments finis (Bürger et al., 2000) :

$$\theta_j^{n+1} = \theta_j^{*n+1} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} (D^*(\theta)_{j+1}^n - 2D^*(\theta)_j^n + D^*(\theta)_{j-1}^n) \quad \text{ÉQUATION 8.3-23}$$

$$\theta_j^{n+1} = \theta_j^{*n+1} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \left(\int_{\theta_r}^{\theta_{j+1}^{*n+1}} D(\theta) d\theta - 2 \int_{\theta_r}^{\theta_j^{*n+1}} D(\theta) d\theta + \int_{\theta_r}^{\theta_{j-1}^{*n+1}} D(\theta) d\theta \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-24}$$

En introduisant l'Équation 8.3-17 :

$$\theta_j^{n+1} = \theta_j^{*n+1} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \left(\int_{\theta_r}^{\theta_{j+1}^{*n+1}} D(\theta) d\theta - 2 \int_{\theta_r}^{\theta_j^{*n+1}} D(\theta) d\theta + \int_{\theta_r}^{\theta_{j-1}^{*n+1}} D(\theta) d\theta \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-25}$$

D'où :

$$\theta_j^{n+1} = \theta_j^{*n+1} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \left(\left(\int_{\theta_r}^{\theta_{j+1}^{*n+1}} D(\theta) d\theta + \int_{\theta_j^{*n+1}}^{\theta_r} D(\theta) d\theta \right) - \left(\int_{\theta_r}^{\theta_j^{*n+1}} D(\theta) d\theta + \int_{\theta_{j-1}^{*n+1}}^{\theta_r} D(\theta) d\theta \right) \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-26}$$

On obtient ainsi :

$$\theta_j^{n+1} = \theta_j^{*n+1} - \frac{1}{S(\theta)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \left(\int_{\theta_j^{*n+1}}^{\theta_{j+1}^{*n+1}} D(\theta) d\theta - \int_{\theta_{j-1}^{*n+1}}^{\theta_j^{*n+1}} D(\theta) d\theta \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-27}$$

Les intégrales sont calculées par la méthode de Gauss Legendre à quatre points d'intégration (voir Annexe 18).

Le schéma explicite est stable sous la condition de stabilité suivante,

$$D(\theta) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \leq \frac{1}{2} \quad \text{ÉQUATION 8.3-28}$$

8.3.2.2. Résolution de l'équation de Richards sous la forme h

L'équation de Richards sous la forme h est résolue de la même manière que la forme θ . L'Équation 8.3 9 est séparée en un problème convectif et un problème diffusif :

$$\text{Forme convective} \quad \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{S(h)} \frac{\partial K}{\partial z} = 0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-29}$$

$$\text{Forme diffusif} \quad \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{S(h)} \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial h}{\partial z} \right) = 0 \quad \text{ÉQUATION 8.3-30}$$

Avec $S(h) = (C(h) + S_{sw}Ss(\theta))$.

Le problème convectif est résolu avec le schéma explicite suivant, où h_j^{*n+1} représente la solution intermédiaire donnant la pression au nœud j à l'instant n+1 :

$$h_j^{*n+1} = h_j^n - \frac{1}{S(h)} \frac{\Delta t}{\Delta z} \left(F_{j+\frac{1}{2}}^n - F_{j-\frac{1}{2}}^n \right) + \Delta t \cdot q_0 \cdot \delta_{1j} \quad \text{ÉQUATION 8.3-31}$$

Stable sous la condition de Courant,

$$-\frac{\partial K(h_j)}{\partial h} \frac{\Delta t}{\Delta z} \leq 1 \quad \text{ÉQUATION 8.3-32}$$

Le coefficient de diffusion du problème diffusif est évalué en approximant sa primitive en fonction de h,

$$K^*(h) = \int_{h(\theta_r+\varepsilon)}^h K(h) dh \quad \text{ÉQUATION 8.3-33}$$

K^* est introduit dans l'Équation 8.3-29 en utilisant la règle de Leibniz et l'équation diffusif obtenue (Équation 8.3-34) est résolue en utilisant la méthode des éléments finis (Équation 8.3-35),

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{S(h)} \frac{\partial^2 K^*(h)}{\partial z^2} \quad \text{ÉQUATION 8.3-34}$$

$$h_j^{n+1} = h_j^n - \frac{1}{S(h)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \left(K^*(h)_{j+1}^n - 2K^*(h)_j^n + K^*(h)_{j-1}^n \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-35}$$

En procédant aux mêmes développements que précédemment on obtient :

$$h_j^{n+1} = h_j^{*n+1} - \frac{1}{S(h^*)} \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \left(\int_{h_j^{*n+1}}^{h_{j+1}^{*n+1}} K(h^*) dh - \int_{h_{j-1}^{*n+1}}^{h_j^{*n+1}} K(h^*) dh \right) \quad \text{ÉQUATION 8.3-36}$$

Le schéma explicite est stable sous la condition suivante,

$$K(h) \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \leq \frac{1}{2} \quad \text{ÉQUATION 8.3-37}$$

8.3.2.3. Conditions aux limites

Limite supérieure

Van Dam and Feddes (2000) ont développé une procédure pour des simulations 1D qui fournit une attention particulière aux conditions aux frontières du domaine. Cette procédure importante en cas de flacage de la surface du filtre ou en cas de fluctuations du niveau d'eau proche de la surface d'infiltration permet d'alterner entre les conditions de type Dirichlet et celles de type Neumann. Selon le cas, la pression en eau h_{surf} ou le flux d'eau q_{surf} à la surface du filtre sont calculés et mis à jour dans le cadre de ces travaux. Cet algorithme fut d'adapté au contexte d'infiltration des eaux pluviales selon la description qui suit.

Le premier critère détermine si la colonne de sol est saturée. Ensuite le flux d'infiltration q_{in} à la surface du filtre est calculé en considérant : le flux sortant à la limite inférieure de la colonne q_{bot} , le flux imposé ou flux potentiel à la surface du filtre q_{top} provenant du ruissellement d'eaux précipitées sur le bassin versant, les flux évapotranspirés du fait de la végétation ainsi que les précipitations. Si le milieu poreux est entièrement saturé et q_{in} est positif, alors le flux entrant est supérieur aux flux sortants. Le milieu poreux demeure saturé et une condition de Dirichlet est appliquée sinon le milieu devient non saturé et une condition de Neumann est appliquée en cas d'absence de flacage.

Lorsque la colonne de sol est non saturée, une comparaison entre q_{in} et V_{air} , le volume total d'air dans le milieu non saturé au temps considéré détermine si le milieu demeurera non saturé ou deviendra saturé au terme du pas de temps. Si le milieu poreux demeure saturé alors des conditions de Dirichlet sont appliquées sinon les conditions vont alterner entre Dirichlet (Figure 64, en bleu) et Neumann (Figure 64, en violet) selon la présence ou pas de flacage. Le diagramme ci-dessous (Figure 64) explicite la procédure qui permet le choix des conditions à la limite supérieure du filtre :

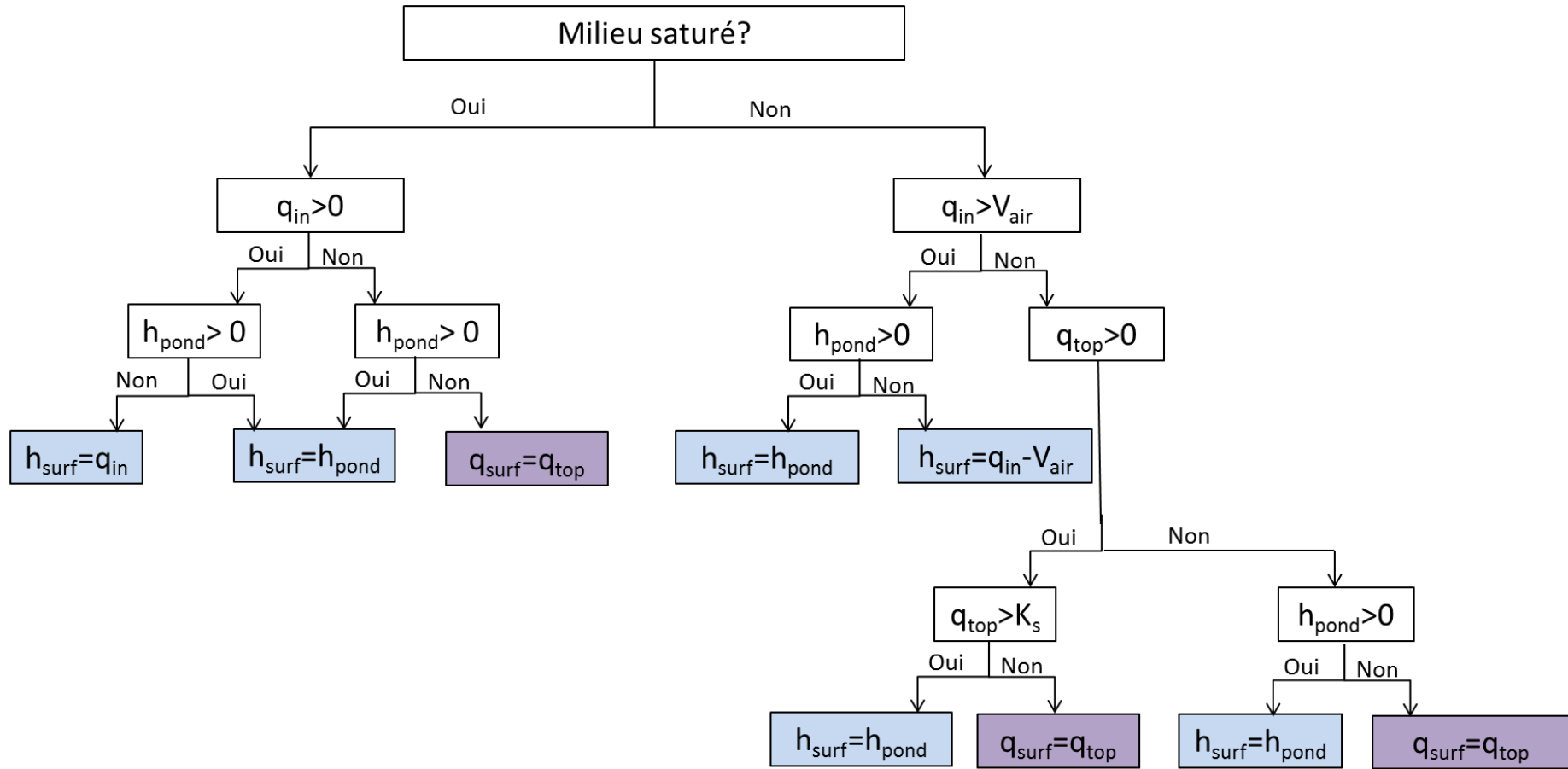


FIGURE 64 : CONDITIONS LIMITES EN SURFACE DE FILTRE (H_{SURF} ET Q_{SURF} : PRESSION EN EAU ET FLUX A LA SURFACE DU FILTRE, Q_{IN} : FLUX D'INFILTRATION A LA SURFACE, Q_{TOP} : FLUX DE RUISSELLEMENTS ISSUS DU BV, DE L'EVAPOTRANSPIRATION ET DES PRECIPITATIONS)

Limite inférieure

A la limite inférieure du filtre, les conditions sont soit de Dirichlet, soit de Neumann, soit de suintement. La condition de suintement impose un flux nul si la pression au point considéré est inférieure à une valeur seuil sinon un drainage libre est considéré.

8.3.3. Vérification du modèle

Douze cas tests unidimensionnels ont été simulés et comparés avec les résultats de (Pan and Wierenga, 1995a). Les simulations sont réalisées sur des profils uniformes ou tri-couches (Figure 65). Les propriétés des sols sont présentées dans la

Table 46.

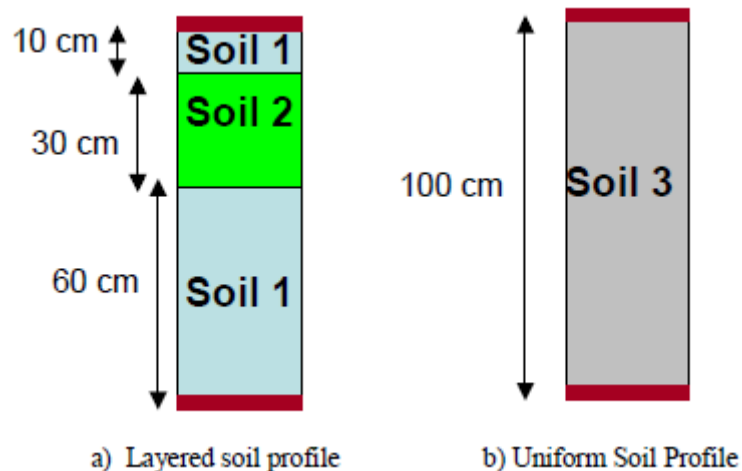


FIGURE 65 : PROFILS DES SOLS DES CAS TESTS DE (PAN AND WIERENGA, 1995A)

TABLE 46 : PARAMETRES DES SOLS UTILISES DANS LES CAS TESTS SIMULES PAR PAN AND WIERENGA (1995)

Material	K_s (cm.s ⁻¹)	θ_s	θ_r	α (cm ⁻¹)	n
Soil 1	0,006262	0,3658	0,0286	0,0280	2,2390
Soil 2	0,0001516	0,4686	0,1060	0,0104	1,3954
Soil 3	0,00922	0,3680	0,1020	0,0335	2,0000

La pression initiale du sol et les conditions aux limites appliquées pour chaque cas test sont présentées dans la Table 47. Les cas test 1-1 à 2-3 utilisent des conditions à la limite supérieure de type Neumann alors que les cas test 3-1 à 4-3 utilisent des conditions de type Dirichlet. Les pressions initiales dans les sols sont de très sèches (-50 000 cm) à presque saturées (-200 cm). Les calculs de pression et de teneur en eau sont réalisés en utilisant les formes en pression, en théta et mixte de l'équation de Richards. Au total, 72 simulations ont été réalisées pour cette phase de vérification du modèle.

TABLE 47 : CONDITIONS INITIALES ET AUX LIMITES DES CAS TEST DE SIMULATION DE PAN AND WIERENGA (1995)

Cas test	Pression initiale (cm)	Condition à la limite supérieure	Condition à la limite inférieure	Temps de simulation T (s)	Type de profil
1-1	-50000	$3,4722 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	0cm^{-1}	21600	Tri-couche
1-2	-1000	$3,4722 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	0cm^{-1}	18000	Tri-couche
1-3	-200	$3,4722 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	0cm^{-1}	13680	Tri-couche
2-1	-50000	$8,3333 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$	0cm^{-1}	43200	Tri-couche
2-2	-1000	$8,3333 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$	0cm^{-1}	28800	Tri-couche
2-3	-200	$8,3333 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$	0cm^{-1}	14400	Tri-couche
3-1	-50000	+100 cm	+100 cm	180	Uniforme
3-2	-1000	+100 cm	+100 cm	180	Uniforme
3-3	-200	+100 cm	+100 cm	180	Uniforme
4-1	-50000	-75 cm	-75 cm	18000	Uniforme
4-2	-1000	-75 cm	-75 cm	18000	Uniforme
4-3	-200	-75 cm	-75 cm	18000	Uniforme

Afin de comparer nos résultats de simulation et ceux de (Pan and Wierenga, 1995a), les erreurs relatives sont calculées à chaque nœud i de simulation pour chaque cas j :

$$\text{Erreur relative}_{i,j} = \left(\frac{h_{\text{modèle } i,j} - h_{\text{Pan and Wierenga } i,j}}{h_{\text{Pan and Wierenga } i}} \right)^2 \times 100 \quad \text{ÉQUATION 8.3-38}$$

Ensuite, la somme du carré des erreurs relative (SCER) est calculée pour chaque cas test j :

$$\text{SCER}_j = \sum_i (\text{Erreur relative}_{i,j})^2 \quad \text{ÉQUATION 8.3-39}$$

8.3.4. Analyse de sensibilité du modèle hydrodynamique

L'analyse de sensibilité vise à mesurer la réponse d'un modèle M à un changement de ses paramètres P . Des informations qualitatives et quantitatives peuvent être obtenues à cet effet par le calcul des dérivées du modèle par rapport aux paramètres d'intérêt (Locatelli, 2015). Pour ce faire, la différentiation automatique (DA) constitue la méthode la plus générale, précise et commode. Le modèle d'hydrodynamique est différentié en mode linéaire tangent, consistant à considérer les calculs exécutés par le programme comme une succession d'opérations mathématiques élémentaires (additions, multiplications) et à les différentier par application de règles de dérivation classiques. Le code linéaire tangent ainsi obtenu permet de propager une direction de perturbation afin de calculer la sensibilité des variables dépendantes du modèle à cette perturbation.

Le modèle est différentié par rapport à la conductivité hydraulique à saturation K_{sat} (paramètre physique accessible expérimentalement) et aux paramètres de forme de Van Genuchten α et n (paramètres empiriques et par conséquent pas accessibles

expérimentalement). Par exemple, la sensibilité du modèle M par rapport au paramètre n peut être approximée par un schéma en différences finies du 1^{er} ordre :

$$S_M^n \approx \frac{M(n_0 + \delta n) - M(n_0)}{\delta n} \quad \text{ÉQUATION 8.3-40}$$

Ou tel que:

$$S_M^n(n_0, \delta n) = \frac{\partial M}{\partial n}(n_0) \cdot \delta n \quad \text{ÉQUATION 8.3-41}$$

Avec δn la direction de perturbation relative à n . Nous utilisons le logiciel Tapenade (Hascoët and Pascual, 2004) pour différencier notre code (<http://www.tapenade.inria.fr:8080/tapenade/>). La fiabilité du code différencié est évaluée par des tests de Taylor, c'est-à-dire par comparaison du résultat du code linéaire tangent à celui d'un calcul approché par différence finie de la perturbation de la solution obtenu avec des valeurs décroissantes de perturbation des paramètres P (Moezzibadi et al., 2017).

8.3.5. Calage des paramètres hydrodynamiques

8.3.5.1. Domaine et discrétisation spatiale

Le milieu poreux est un filtre à sable à écoulement vertical constitué de trois couches différentes. Du haut vers le bas (Figure 66):

- 30 cm de couche de sable ($d_{10} = 0,13$; $C_u = 3,15$ et 2,5% de particules fines (<80 microns) ; conductivité hydraulique à saturation = $2.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$);
- 25 cm de couche transitoire (gravier: 4-8 mm);
- 20 à 30 cm de couche de drainage (gravier et pierre: 16-22.4 mm).

Pour éviter le stress hydrique des plantes, une zone saturée est mis en œuvre dans la partie inférieure du filtre (Schmitt, 2014). La charge hydraulique du filtre varie entre 25 et 30 $\text{m}^3/\text{m}/\text{an}$ pour une surface d'infiltration de 100 m^2 . Les eaux de ruissellement sont issues d'un bassin versant urbain de 18000 m^2 (coefficient de ruissellement = 29%, surface active = 5200 m^2).

FIGURE 66: SCHEMA CONCEPTUEL DU FPR

La Figure 67 illustre la discrétisation spatiale adoptée afin de simuler le modèle physique du filtre à sable décrit ci-dessus. Trois couches sont modélisées :

- la couche filtrante d’une épaisseur de 30 cm remplie de sable,
- la couche intermédiaire d’une épaisseur de 34 cm remplie de gravier (couches intermédiaire et drainage)
- la couche saturée en eau d’une épaisseur de 16 cm (simulant la canalisation de drainage).

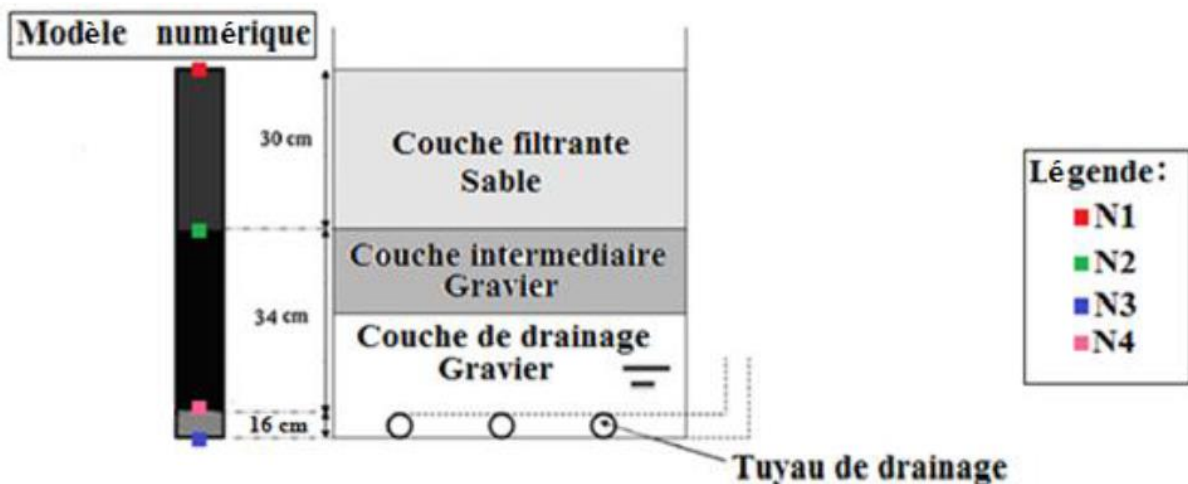


FIGURE 67: DISCRETISATION SPATIALE DU FPR EN 1D

La couche filtrante (couche supérieure) a été modélisée telle qu'elle est dans le filtre. En revanche la deuxième couche rassemble en une seule couche, la couche de transition et la couche de drainage pour des raisons de simplification. Une "couche virtuelle" a été ajoutée au modèle avec une faible conductivité hydraulique imposée par la rehausse en sortie du filtre qui fixe la hauteur de réserve hydrique. La mise en œuvre d'une couche virtuelle avec une faible conductivité hydraulique à saturation a été prouvée pour simuler efficacement le débit de fuite en sortie du filtre (Fournel et al., 2013).

8.3.5.2. Initialisation des paramètres hydrodynamiques

Les paramètres hydrodynamiques des différentes couches sont déterminés à partir du modèle de Van Genuchten-Mualem. Au total, 7 paramètres permettent de décrire entièrement les trois fonctions hydrodynamiques du massif filtrant. La teneur en eau résiduelle (θ_r), la teneur en eau

à saturation (θ_s) et la conductivité hydraulique à saturation (K_s) ont une interprétation physique et peuvent être déterminées par des méthodes expérimentales. En particulier, les ordres de grandeur de θ_r et θ_s sont fournis dans la littérature pour différents type de milieu (argile, limon, sable, gravier, etc.). Nous avons opté pour les paramètres proposés par Carsel and Parrish (1988). La conductivité hydraulique à saturation K_s ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) a été choisie initialement à partir des valeurs utilisées par Fournel et al., (2013). Les paramètres hydrodynamiques de Van Genuchten (1980) dits paramètres de formes (α et n), qui sont des paramètres semi-empiriques, ont été initialement choisis à partir de la Table 48.

TABLE 48: CARACTERISTIQUES HYDRODYNAMIQUES D'UN MILIEU POREUX SABLEUX (SIMUNEK ET AL., 2005)

Auteurs	α	n	K_s
Carsel et Parrish (1988)	0.145	2.68	0.495
Schaap et al. (2001)	0.035	3.18	0.446
Rawls et al. (1982)	0.138	0.592	0.35
Kosugi (1996)	303.7	0.383	0.495
Fournel (2013)	0.122	2.8	30.93

8.3.5.3. Méthodologie de calage

Le processus de calage est une étape très sensible, en particulier avec des processus hautement non linéaires tels que ceux impliqués dans la modélisation des écoulements en milieux poreux non saturés. Dans le cadre de ce travail, les chroniques de débits en entrée du FPR sont disponibles pour plusieurs évènements pluvieux. Les pressions en eau au fond du filtre sont mesurées en continu. Le but du calage est d'utiliser l'optimisation inverse pour l'estimation des paramètres hydrodynamiques du milieu. Il est basé sur la minimisation d'une fonction objective qui exprime la différence entre les valeurs observées et simulées de pression en eau (Simunek et al., 2005). Le calage a été réalisé via le logiciel HYDRUS pour 5 évènements pluvieux d'avril à juillet 2013 et manuellement à l'aide du code développé uniquement pour les évènements du mois de Juillet à titre de comparaison. A terme, il s'agira d'utiliser Tapenade pour une automatisation du calage du code développé qui fera l'objet de validation grâce à la banque de données expérimentales recueillies sur site.

8.4. Conclusion sur le matériel et méthode

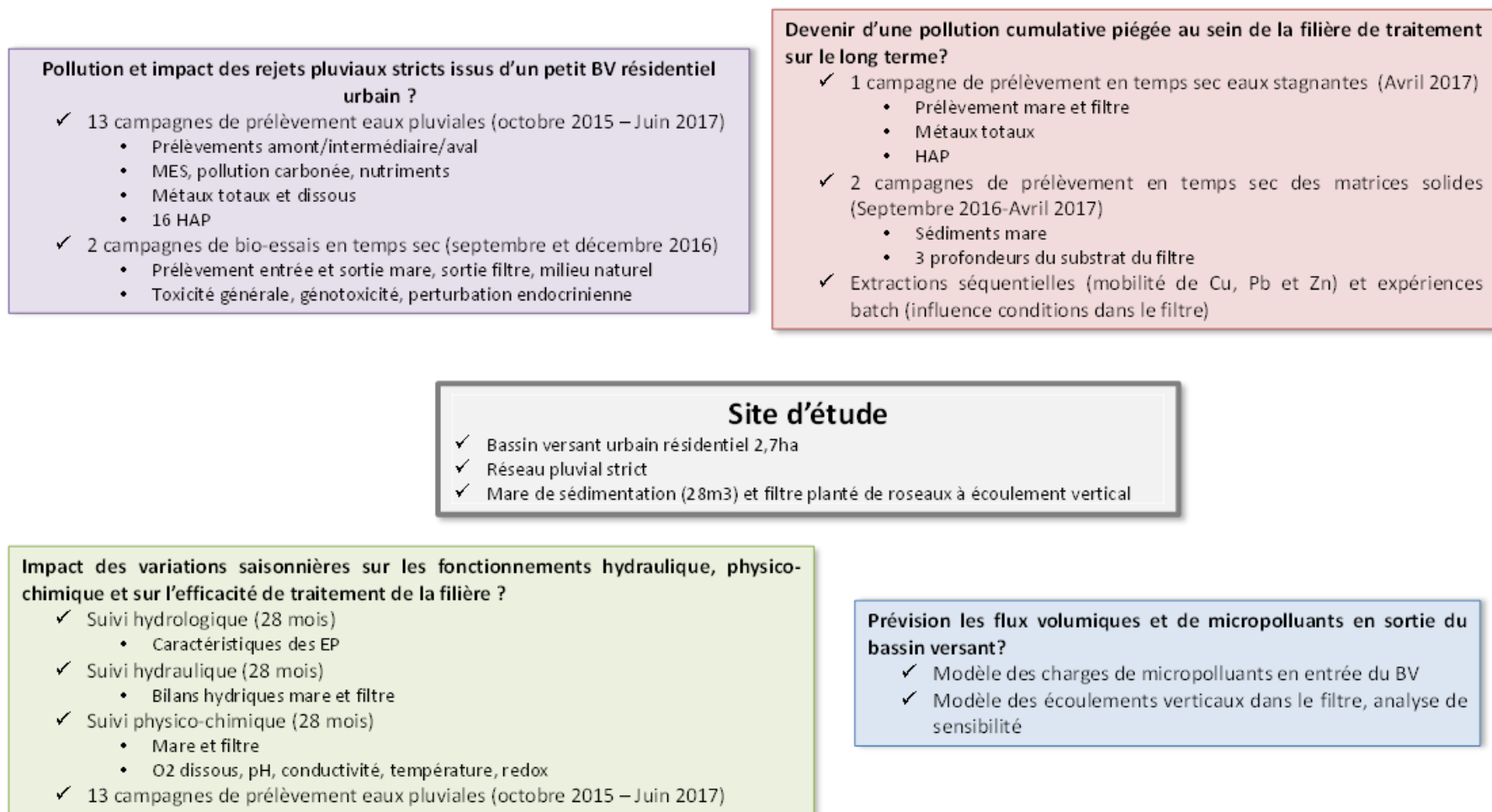


FIGURE 68 : LIENS ENTRE LES PROBLEMATIQUES DE LA THESE ET LES METHODES UTILISEES

Partie 3 – Résultats et discussion

Chapitre 9 - Flux et qualité des eaux pluviales, efficacité et impact sur le vivant de la filière de traitement

9. Flux et qualité des eaux pluviales, efficacité et impact sur le vivant de la filière de traitement	201
9.1. Fonctionnements hydrologique du bassin versant et hydraulique de la filière de traitement.....	201
9.1.1. Caractéristiques des évènements pluvieux du bassin versant	201
9.1.2. Caractéristiques des évènements pluvieux ayant un impact sur le système de traitement.....	202
9.1.3. Fonctionnement hydraulique du système de traitement.....	205
9.1.4. Que retenir des fonctionnements hydrologique du bassin versant et hydraulique de la filière de traitement.....	209
9.2. Qualité des eaux pluviales et efficacité de traitement des macropolluants par la filière de traitement	210
9.2.1. Caractéristiques hydrologiques des évènements pluvieux prélevés.....	210
9.2.2. Caractérisation de la macropollution des eaux pluviales	211
9.2.3. Facteurs influençant la qualité des eaux pluviales.....	212
9.2.4. Efficacité de traitement de la filière.....	217
9.2.5. Conclusion	221
9.3. Qualité des eaux pluviales, efficacité de traitement et dynamique de stockage des micropolluants par la filière de traitement	222
9.3.1. Introduction.....	224
9.3.2. Material and methods.....	225
9.3.3. Results and discussion.....	230
9.3.4. Conclusion	242
9.4. Comparaison du fonctionnement de deux systèmes de traitement des eaux pluviales à Strasbourg.....	243
9.4.1. Comparaison des bassins versants et des filières	243
9.4.2. Evènements pluvieux prélevés.....	244
9.4.3. Comparaison de la pollution des eaux pluviales.....	244
9.4.4. Comparaison des rendements massiques pour les métaux totaux.....	245
9.4.5. Conclusion	246
9.5. Impact sur le vivant des eaux pluviales le long de la filière de traitement.....	247

9.5.1.	Présentation des campagnes de prélèvement	247
9.5.2.	Impact sur le vivant des eaux pluviales le long de la filière de traitement.....	247
9.6.	Impact des variations saisonnières sur l'efficacité hydraulique, le fonctionnement physico-chimique et l'occurrence des métaux.....	253
9.6.1.	Introduction.....	255
9.6.2.	Material and methods.....	256
9.6.3.	Results and discussion.....	260
9.6.4.	Conclusion	274
9.7.	Que retenir de la qualité des eaux pluviales, l'efficacité et l'impact sur le vivant de la filière de traitement	275

9. Flux et qualité des eaux pluviales, efficacité et impact sur le vivant de la filière de traitement

Ce chapitre présente dans un premier temps les résultats des 28 mois de suivi hydrologique du BV et hydraulique de la filière de traitement. Ces suivis ont permis de déterminer les caractéristiques des EP (§9.1.1), leur impact sur le système de traitement (§9.1.2) et le fonctionnement hydraulique de la mare et du filtre en période de temps sec et en temps de pluie (§9.1.3). Dans un second temps, les résultats des 13 campagnes de prélèvement réalisées en temps de pluie sont présentés. La qualité des eaux pluviales en termes de macro et micropollution a été déterminée (§9.2 et §9.3.3.1.2). Les rendements massiques dans la mare, dans le filtre et dans l'ensemble du système permettent d'évaluer l'efficacité de traitement de la filière à l'échelle de l'évènement pluvieux (§9.3.3.1.2). Une campagne en temps sec renseigne sur les dynamiques des micropolluants lorsque l'eau du système a atteint un pseudo-équilibre (§9.3.3.2.1). Deux campagnes de prélèvements des sédiments dans la mare et du substrat du filtre permettent d'évaluer la contribution des différents compartiments de la filière au stockage des micropolluants à l'échelle de plusieurs années de fonctionnement (§9.3.3.2.2). La qualité des eaux pluviales et l'efficacité du système sont comparées avec un système de traitement similaire (§9.4). De plus, deux campagnes de bio-essais en temps sec renseignent sur l'impact des eaux stockées dans la filière sur le vivant (§9.5). Enfin, les résultats d'une étude combinant les données hydrologiques, hydrauliques, physico-chimiques et de pollution des eaux pluviales permettent d'évaluer l'impact des variations saisonnières sur le fonctionnement de la filière (§9.6).

9.1. Fonctionnements hydrologique du bassin versant et hydraulique de la filière de traitement

9.1.1. Caractéristiques des évènements pluvieux du bassin versant

Un évènement pluvieux est défini par les trois critères suivants :

- Intensité moyenne $\geq 0,1$ mm/h
- Durée de la pluie ≥ 4 min
- Durée de temps sec précédente > 4 h.

Pendant les 28 mois d'instrumentation du site (janvier 2015-avril 2017), il y a eu 313 évènements pluvieux sur le bassin versant. Les caractéristiques de ces évènements pluvieux ont été déterminées (Table 49).

TABLE 49 : STATISTIQUES DES 313 PLUIES

	Durée de temps sec antécédent (jours)	Temps de pluie (h)	Intensité moyenne (mm.h ⁻¹)	Intensité maximum (mm.h ⁻¹)	Hauteur de pluie (mm)	Volume ruisselé (m ³)
Moyenne	2,2	4	0,84	2,14	2,8	75,5
Minimum	0	0,25	0,09	0,80	0,2	5,4
Maximum	22	30	6,40	37,60	40,4	1090,8

A partir d'une classification ascendante hiérarchique et d'une analyse des composantes principales de ces caractéristiques, 5 groupes de pluie représentatives des 313 événements pluvieux ont pu être déterminé. Les caractéristiques de ces groupes sont présentées dans la Table 50. Le groupe #1 est composé de 63% du total d'évènements pluvieux. Ce groupe est constitué de pluie de faible intensité et durée. Le groupe #2 représente 11% du total des événements pluvieux et est composé de pluies à forte durée de temps sec et à faible période de retour. Le groupe #3 est constitué de 8% des pluies qui sont très intenses. Le groupe #4 représente 13% des pluies et est composé de pluies à forte durée et hauteur d'eau. Enfin, le groupe #5 est composé de 6% des pluies et aux caractéristiques très variables. Chaque groupe est caractérisé par une pluie représentative.

TABLE 50: CARACTERISTIQUES DES CINQ GROUPES DE PLUIES DU BASSIN VERSANT

Groupe <i>Effectif N</i>	Caractéristiques de la pluie barycentrique	Composantes principales (CP) et leur valeur moyenne	Caractéristiques
#1 <i>N = 195 62,5% des pluies</i>	DTS = 669 min Tp = 223 min Imoy = 0,80 mm.h ⁻¹ Imax = 1,77 mm.h ⁻¹ H = 2,6 mm PdR = 87 jrs	Imoy = 0,67 mm.h ⁻¹ Imax = 1,10 mm.h ⁻¹ DTS = 1566 min PdR = 40 jrs H = 2,8 mm Tp = 114 min	Toutes les moyennes des CP sont en dessous de celles de la série entière. Il en va de même pour l'évènement barycentrique. Ce sont des pluies fréquentes et faibles tant au niveau de l'intensité que de la durée.
#2 <i>N = 35 11%</i>	DTS = 5565 min Tp = 263 min Imoy = 0,88 mm.h ⁻¹ Imax = 1,83 mm.h ⁻¹ H = 2,7 mm PdR = 97 jrs	DTS = 13160 min PdR = 50 jrs Imoy = 0,60 mm.h ⁻¹	Pluies de forte DTS, en moyenne fréquente (période de retour moyenne de 50 jrs) et assez proches des pluies du groupe 1.
#3 <i>N = 25 8% des pluies</i>	DTS = 11759 min Tp = 194 min Imoy = 0,86 mm.h ⁻¹ Imax = 2,16 mm.h ⁻¹ H = 2,20 mm PdR = 102 jrs	Imoy = 2,10 Imax = 4,03 mm.h ⁻¹	Pluies très intenses et dont la durée de temps sec barycentrique est relativement élevée.
#4 <i>N = 39 12,5% des pluies</i>	DTS = 23509 min Tp = 339 min Imoy = 0,96 mm.h ⁻¹ Imax = 5,14 mm.h ⁻¹ H = 3,1 mm PdR = 130 jrs	Tp = 751 min H = 7,0 mm DTS = 1453 min Imoy = 0,56 mm.h ⁻¹	Événements pluvieux extrêmes de par leur durée et la hauteur d'eau produite mais à la DTS et à l'intensité moyenne en-dessous de la moyenne de la série.
#5 <i>N = 19 6% des pluies</i>	DTS = 2561 min Tp = 285 min Imoy = 0,88 mm.h ⁻¹ Imax = 3,08 mm.h ⁻¹ H = 3,7 mm PdR = 124 jrs	PdR = 672 jrs H = 15,6 mm Imax = 12,21 mm.h ⁻¹ Imoy = 1,90 mm.h ⁻¹ Tp = 612 min	Groupe de pluies très dispersées et donc aux paramètres très variables, néanmoins globalement tous caractérisés par une tendance à être supérieurs à la moyenne de la série entière.

9.1.2. Caractéristiques des événements pluvieux ayant un impact sur le système de traitement

Parmi les 313 évènements pluvieux (EP) du bassin versant, seulement une fraction a provoqué un déversement dans le système de traitement. Un EP déversant est défini comme un évènement ayant provoqué une augmentation du niveau d'eau dans la mare. Pour déterminer ces évènements, il faut donc croiser les données météorologiques du bassin versant et les données de hauteur d'eau dans le système. Cela est possible pour 269 EP. La répartition des EP en fonction de leur impact sur le système est présentée dans la Figure 69 et leurs caractéristiques moyennes dans la Table 51. Parmi ces 269 EP, 62% n'ont pas provoqué de déversement dans le système de traitement, 23% ont déversé seulement dans la mare et 15% ont déversé dans la mare et dans le filtre planté de roseaux. Plus une pluie cheminera loin dans le système et plus ses caractéristiques des pluies seront élevées (durée, intensité maximum, hauteur, période de retour).

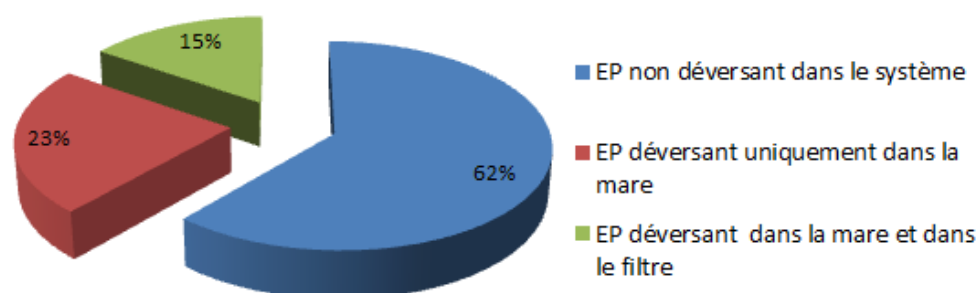


FIGURE 69 : REPARTITION DES EVENEMENTS PLUVIEUX (EP) EN FONCTION DE LEUR IMPACT SUR LE SYSTEME DE TRAITEMENT

TABLE 51: VALEURS MOYENNES ET ECART-TYPE DES CARACTERISTIQUES DES EVENEMENTS PLUVIEUX (EP) EN FONCTION DE LEUR IMPACT SUR LE SYSTEME DE TRAITEMENT

	Durée de temps (min)	Durée de la pluie (min)	Imoy (mm.h ⁻¹)	Imax15 (mm.h ⁻¹)	Hauteur d'eau (mm)	Période de retour (jrs)
EP non déversant	2846 ± 4140	111 ± 164	0,80 ± 0,67	1,49 ± 3,22	1,00 ± 2	61 ± 122
EP déversant seulement dans la mare	3036 ± 4635	347 ± 282	0,78 ± 0,54	2,00 ± 1,45	3,4 ± 3,5	87 ± 46
EP déversant dans la mare et dans le filtre	2924 ± 4077	587 ± 414	1,16 ± 0,91	4,96 ± 6,32	8,7 ± 6,4	262 ± 240

Un critère graphique est mis en place afin de déterminer facilement l'impact d'un EP sur le système de traitement. Après plusieurs essais sur les 7 paramètres hydrologiques, il a été déterminé que la durée de la pluie ainsi que son intensité moyenne permettent de différencier graphiquement les types d'EP entre eux comme le montre le graphique de la Figure 70.

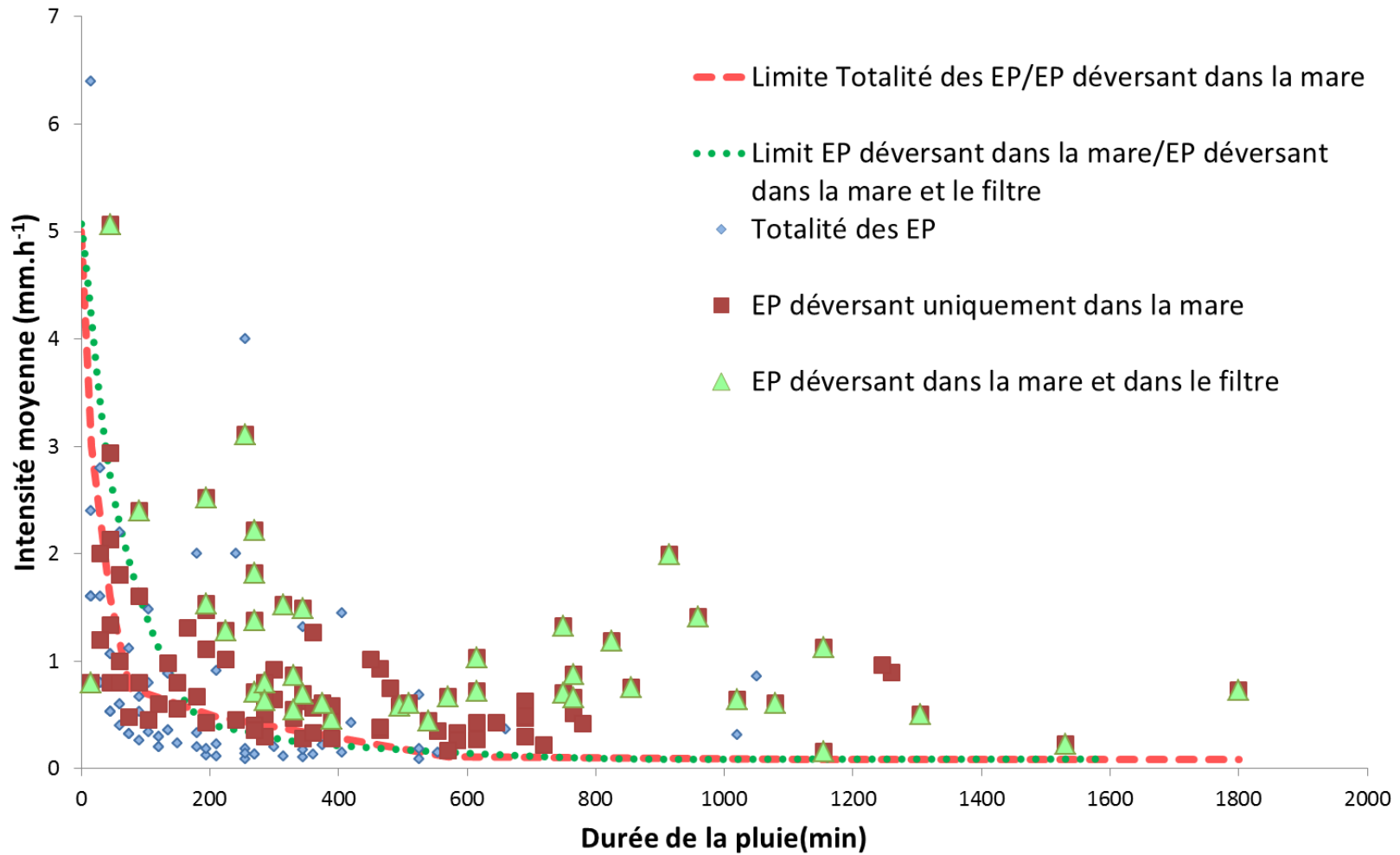


FIGURE 70 : REPARTITION DES EVENEMENTS PLUVIEUX (EP) EN FONCTION DE LEUR IMPACT SUR LE SYSTEME DE TRAITEMENT PAR RAPPORT A LA COURBE INTENSITE=(DUREE)

9.1.3. Fonctionnement hydraulique du système de traitement

9.1.3.1. *Fonctionnement hydraulique saisonnier en temps sec et temps de pluie*

Le fonctionnement hydraulique du système de traitement dépend des conditions hydrologiques du bassin versant (temps sec/temps de pluie) et des conditions météorologiques (température de l'air, ensoleillement, etc). Les bilans hydriques ont été réalisés sur l'ensemble du système à trois régimes de fonctionnement et à différentes saisons:

- en période de temps sec (pas d'entrée d'eau pluviale dans le système) ;
- en temps de pluie avec déversement uniquement dans la mare ;
- en temps de pluie avec déversement dans la mare et dans le filtre.

Les caractéristiques de chaque régime hydraulique sont présentées dans la Table 52.

9.1.3.1.1. Pertes hydriques saisonnières du système en temps sec

En période de temps sec, il n'y a pas de connexion hydraulique entre la mare et le filtre. On observe des phénomènes de pertes d'eau par évaporation dans la mare et évapotranspiration (ETP) causée par les roseaux et autres plantes présentes dans le massif. L'infiltration est négligeable dans l'ensemble du système grâce à la couche d'argile (débit d'infiltration de l'ordre de 10^{-9}). C'est en été, lorsque les températures sont les plus élevées et que les plantes sont à leur pic de développement, que l'on observe les évaporations et ETP les plus importantes avec environ 55mm de pertes en eau contre 19mm en automne, 3mm en hiver, 2mm au printemps. La vitesse d'ETP est également la plus rapide en été ($4.10^{-7} \text{m.s}^{-1}$) alors que la vitesse d'évaporation de l'eau dans la mare est la plus rapide en hiver ($4.10^{-8} \text{m.s}^{-1}$).

9.1.3.1.2. Réponse du système en temps de pluie

C'est en automne que le système est le plus alimenté en eau mais c'est au printemps et en hiver qu'ont lieu le plus d'événements déversants dans le filtre (respectivement 27 et 25 EP au printemps et en hiver, 22 en automne et 17 en été). En entrée du système, la charge hydraulique est en moyenne 4 fois supérieure pour les événements déversants dans le filtre par rapport à ceux déversants uniquement dans la mare. Au printemps et en été, le temps de remplissage de la mare est le plus faible avec seulement 16min, ce qui se comprend également par le caractère plus intense des pluies en cette période. De même, le volume stocké dans le filtre est aussi le plus élevé au printemps. On peut donc en conclure que c'est au printemps que le système est le plus alimenté en eau. De plus, le filtre joue le rôle de tampon hydraulique: le volume de sortie du filtre est en moyenne 220 fois inférieur à celui en entrée de la mare avec un maximum en automne (570 fois inférieur). Les réponses hydrauliques saisonnières du système sont présentées plus en détails en §9.6.

TABLE 52: CARACTERISTIQUES HYDRAULIQUES DU SYSTEME DE TRAITEMENT EN TEMPS SEC ET EN TEMPS DE PLUIE

			Hiver	Printemps	Été	Automne
TEMPS SEC	Durée de temps sec	h	19	20	35	58
	Evaporation dans la mare	mm	0,3	0,5	1,4	0,6
	Evapotranspiration dans le filtre	mm	0	14,4	54,5	17,9
	Vitesse d'évaporation dans la mare	m.s ⁻¹	3,71E-08	4,38E-09	8,34E-09	3,50E-09
	Vitesse d'évapotranspiration dans le filtre	m.s ⁻¹	0	1,95E-08	4,37E-07	8,64E-08
MARE	Durée de temps sec précédente	h	22	21	35	62
	Durée de la pluie	min	38	35	122	61
	Intensité Moyenne	m.h ⁻¹	3,3E-04	6,9E-04	1,4 E-04	2,9 E-04
	Charge hydraulique entrée mare	m ³ .m ⁻²	4,4 E-02	4,6 E-04	1,7 E-01	0,6 E-01
	Volume d'eau pluviale stocké dans la mare	m ³	1,53	1,86	1,28	2,48
	Effectif	--	20	16	9	17
EP DÉVERSANT DANS LA MARE ET DANS LE FILTRÉEP	Durée de temps sec précédente	h	7	20	42	61
	Durée de la pluie	min	47	38	29	54
	Intensité Moyenne	mm.h ⁻¹	1,4 E-03	3,0 E-03	2,7 E-03	1,5 E-03
	Charge hydraulique entrée mare	m ³ .m ⁻²	0,135	0,315	0,309	0,261
	Temps de remplissage de la mare	min	26	16	16	38
	Temps de vidange de la mare	min	22	23	14	17
	Volume d'eau stocké dans le filtre	m ³	144,7	160,7	43,0	41,9
	Charge hydraulique entrée filtre	m ³ .m ⁻²	9,3E-04	1,9E-03	2,3E-03	1,8E-03
	Volume d'eau en entrée du filtre	m ³	6,51	15,19	14,92	12,59
	Volume d'eau en sortie du filtre	m ³	0,024	0,356	0,125	0,022

9.1.3.2. Temps de réponse et retour à l'équilibre du système

L'hydrogramme de la Figure 71 présente la réaction de la mare et du filtre à l'arrivée consécutive de 3 évènements pluvieux en mars 2017. Tout d'abord, deux EP ont déversés dans le système (mare et filtre) les 06/03/2017 et 11/03/2017 sans être détectés par la station météo. Cela signifie que des EP suffisamment importants pour provoquer un déversement dans le système ne sont pas détectés par la station météo. Ceci peut être expliqué par la localisation de la station qui est située à l'exutoire du bassin versant (sur le site expérimental).

La sonde située en sortie du filtre planté de roseaux (h_radar) réagit immédiatement à l'évènement pluvieux (06/03/2017, 11/03/2017 et 24/03/2017) avant même qu'il y ait eu déversement dans le filtre. Cela signifie que la sortie du filtre subit une influence aval de la

mare naturelle connectée à l'Ostwaldergraben. Les valeurs de hauteurs d'eau en sortie du filtre ne représentent donc pas les volumes d'eau en sortie du filtre. C'est pour cette raison que les débits en sortie de filtre ont été déterminés par bilan hydrique à l'aide du piézomètre au fond du filtre (h_{filtre}).

La sonde piézométrique réagit rapidement au déversement dans le filtre (en moyenne une vingtaine de minutes après le début du déversement). Le retour à l'équilibre dans la mare est rapide (retour au niveau d'eau initial avant déversement dans la mare) et est en moyenne à 3 jours alors que la dynamique de retour à l'équilibre dans le filtre est beaucoup plus longue (10 jours en moyenne). Ces dynamiques de retour à l'équilibre dépendent de la quantité d'eau déversée mais aussi des conditions météorologiques favorisant les pertes d'eau (évaporation, évapotranspiration).

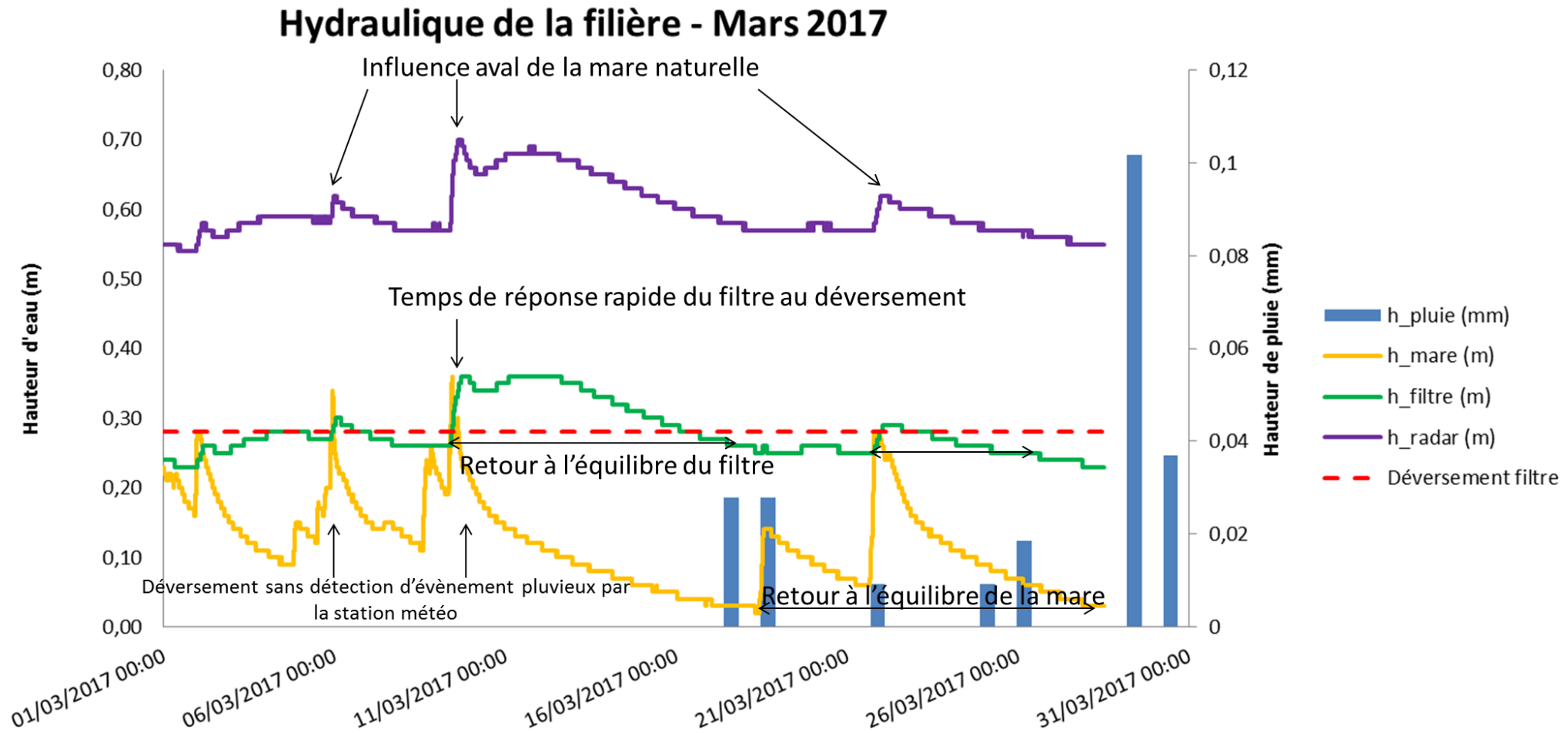


FIGURE 71: REACTION DU SYSTEME DE TRAITEMENT A UN EVENEMENT PLUVIEUX DEVERSANT DANS LA MARE ET DANS LE FILTRE PLANTE DE ROSEAUX. H_{PLUIE} EST LA HAUTEUR D'EAU PLUE SUR LE BASSIN VERSANT, H_{MARE} LA HAUTEUR D'EAU DANS LA MARE DE SEDIMENTATION, H_{FILTRE} LA HAUTEUR D'EAU AU FOND DU FILTRE ET H_{RADAR} LA HAUTEUR D'EAU DANS LE REGARD EN SORTIE DU FILTRE

9.1.4. Que retenir des fonctionnements hydrologique du bassin versant et hydraulique de la filière de traitement

Les 28 mois d'instrumentation hydrologique et hydraulique ont permis de démontrer que le système de traitement est très partiellement alimenté en eau, surtout le filtre planté. En effet, seulement 23% des EP alimentent la mare de sédimentation et 15% alimentent le filtre planté. L'utilité de la réserve d'eau au fond du filtre est donc démontrée, afin de limiter le stress hydrique des roseaux. Les événements pluvieux alimentant l'ensemble du système sont caractérisés par des fortes durées, intensités, hauteurs et périodes de retour et surviennent principalement au printemps, pendant le développement végétatif des roseaux. En période de temps sec, l'évaporation dans la mare et l'évapotranspiration dans le filtre diminue les réserves d'eau dans le système, surtout pendant les saisons chaudes. En temps de pluie, la mare stocke la majorité du volume d'eau pluvial et permet ainsi de limiter leur impact sur le milieu naturel. Enfin, le niveau d'eau de la mare naturelle connectée hydrauliquement à l'Ostwaldergraben influence le niveau en sortie du filtre planté de roseaux en cas d'évènement pluvieux important.

Nous allons désormais déterminer l'impact des eaux pluviales rejetées par le bassin versant sur le système de traitement et le milieu naturel.

9.2. Qualité des eaux pluviales et efficacité de traitement des macropolluants par la filière de traitement

Afin d'étudier l'efficacité de la filière de traitement, 13 campagnes de prélèvement ont été réalisées d'octobre 2015 à juin 2017. Dans ce chapitre, nous allons caractériser la concentration en macropolluants des eaux pluviales en entrée du bassin versant et présenter l'efficacité de la mare, du filtre et de la filière de traitement en totalité à abattre cette macropollution. De plus, nous présenterons les facteurs hydrologiques et météorologiques influençant les concentrations dans les eaux pluviales et l'efficacité du système. Les données de concentrations en macropolluants à chaque point de prélèvement (amont : eaux pluviales; intermédiaire : sortie de la mare ; aval : sortie du filtre) et pour les 13 campagnes sont disponibles en Annexe 3. Les rendements de chaque compartiments de la filière et pour les 13 campagnes sont disponibles en Annexe 4 (rendement en concentration) et en Annexe 5 (rendement massique).

9.2.1. Caractéristiques hydrologiques des événements pluvieux prélevés

13 événements pluvieux ont été prélevés entre octobre 2015 et juin 2017. Leurs caractéristiques hydrologiques (période de temps sec, durée, intensité, hauteur et période de retour) sont présentées dans la Table 53.

TABLE 53: CARACTERISTIQUES HYDROLOGIQUES DES EVENEMENTS PLUVIEUX (EP) PRELEVES D'OCTOBRE 2015 A JUIN 2017

EP	Date	Période de temps sec (j)	Durée (h)	Intensité maximum sur 15min (mm/h)	Hauteur (mm)	Période de retour
1	04/10/2015	10,1	4,5	4,0	6,2	3 à 6 mois
2	09/12/2015	7,7	3,3	4,8	5,0	3 à 6 mois
3	23/02/2016	2,9	5,3	2,4	8,0	3 à 6 mois
4	25/03/2016	1,6	10,3	1,6	2,8	1,5 à 6 mois
5	26/04/2016	1,4	4,8	0,8	2,4	1,5 à 6 mois
6	23/05/2016	3,8	21,8	2,4	11,0	1,5 à 6 mois
7	21/10/2016	2,5	0,3	0,8	2	2 semaines à 1 mois
8	28/02/2017	0,2	0,5	3,2	1,0	1,5 à 6 mois
9	21/03/2017	3,1	17,0	1,6	11,0	6 mois à 1,5 ans
10	26/04/2017	6,4	10,8	0,8	4,6	1,5 à 6 mois
11	13/05/2017	2,6	6,5	3,2	3,8	1,5 à 6 mois
12	13/05/2017	1,6	4,3	20,8	13,2	1,5 ans à 2 ans
13	03/06/2017	2,6	19,0	5,6	16,4	3 à 6 mois

Les paramètres hydrologiques varient fortement selon l'évènement pluvieux prélevé: les périodes de temps sec sont comprises entre 5 heures et 10 jours (moyenne: 4 jours) et les pluies ont duré entre 15min et 22h (moyenne : 8h). Une grande variété d'évènements pluvieux a été prélevée : des évènements pluvieux fréquents à faible intensité (EP du 21/10/2016, intensité maximum minimale : 0,8 mm/h, période de retour minimale : 2 à 4

semaines) et des événements pluvieux peu fréquents à forte intensité (EP du 13/05/2017, intensité maximum maximale : 20,8mm/h , période de retour maximale : 1,5 à 2ans).

9.2.2. Caractérisation de la macropollution des eaux pluviales

9.2.2.1. Pollution en MES et carbonée

Un résumé des concentrations de la pollution carbonée dans les eaux pluviales est disponible en Table 54. Les concentrations dans les eaux pluviales pour les différents paramètres et les 13 campagnes sont présentées en Figure 73 et Figure 74.

Les concentrations en **MES** (matières en suspension) sont en moyenne égales à 8mg/l, avec une valeur maximale à 28mg/l (28/02/2017). Dans la littérature, les concentrations en MES varient entre 26 et 190mg/l (Bressy, 2010; Chocat et al., 2007; Lamprea, 2009; Schmitt, 2014; Zgheib et al., 2012). Ces MES sont composées à part égale de matière organique et inorganique. La **DCO** (demande chimique en oxygène) des eaux pluviales a été mesurable une seule fois (03/06/2017) à 41mg/l (LQ= 30mgO₂/l). Ceci traduit une faible présence de matière organique et de sels minéraux (sulfure, sulfites, sels ferreux) oxydables dans les eaux pluviales. Les valeurs de DCO reportées dans la littérature varient de 17 à 540mg/l (Bressy, 2010; Chocat et al., 2007; Lamprea, 2009; Schmitt, 2014; Zgheib et al., 2012). La **DBO5** (demande biologique d'oxygène sur 5 jours) varie de 3 à 7mg/l, indiquant aussi une faible présence de matière organique biodégradable dans les eaux pluviales en entrée de la filière. Les valeurs usuelles de DBO5 sont plus élevées : (Chocat et al., 2007) reportent une DBO5 à 17mg/l et (Schmitt, 2014) à 48mg/l en sortie de bassin versant. Le rapport DCO/DBO5 varie entre 2 et 5 : les eaux pluviales sont moyennement à faiblement biodégradables (eaux usées domestiques : 1,5 à 2 ; eaux épurées : 11). Les concentrations en **COT** (carbone organique total) varient de 1,8 à 9,7mg/l, ce qui est très inférieur aux valeurs reportées dans les eaux pluviales (55 à 560mg/l, (Chocat et al., 2007; Schmitt, 2014).

Les eaux pluviales issues du bassin versant sont donc très peu chargées en pollution carbonée en comparaison avec les valeurs disponibles dans la littérature.

TABLE 54 : VALEURS MINIMUM, MOYENNE, MAXIMUM ET ECART-TYPE DES CONCENTRATIONS EN POLLUTION CARBONÉE DES EAUX PLUVIALES POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT (NB : NOMBRE DE DETECTION)

Eaux pluviales (amont)						
	DCO	DBO5	COT	COD	MES	MESO
	mg O ₂ /l	mg O ₂ /l	mg C/l	mg C/l	mg/l	mg/l
Minimum	41	3,00	1,80	1,80	2,90	1,79
Moyenne		4,30	4,80	4,13	7,88	3,45
Maximum		7,00	9,70	7,60	28,00	6,44
Ecart-type		1,34	2,28	1,88	6,95	1,56
Nombre de détection /13	1	10	13	13	12	11

9.2.2.2. Pollution en nutriments

Un résumé des concentrations de la pollution en nutriments dans les eaux pluviales est disponible en Table 55. Les concentrations dans les eaux pluviales pour les différents paramètres et les 13 campagnes sont présentées en Figure 57 et Figure 75.

Les concentrations en azote dans les nitrates (N-NO₃), l'ammonium (N-NH₄) et les nitrites (N-NO₂) sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature. Les concentrations moyennes dans les eaux pluviales de notre étude sont égales à 0,41, 0,04 et 0,76mgN/l pour respectivement l'azote dans l'ammonium, les nitrites et les nitrates. Al-Rubaei et al. (2017) reportent des concentrations en N-NH₄ égales à 0,46±0,54mg/l dans des eaux pluviales en Suède et Schmitt (2014) des concentrations en N-NH₄, N-NO₂ et N-NO₃ égales respectivement à 0,71±0,5mg/l, 0,1±0,01mg/l et 1,6±1,3mg/l à Strasbourg.

Les eaux pluviales issues du bassin versant présentent donc des concentrations en nutriments classiques en comparaison avec les valeurs disponibles dans la littérature.

TABLE 55 : VALEURS MINIMUM, MOYENNE, MAXIMUM ET ECART-TYPE DES CONCENTRATIONS EN NUTRIMENTS DES EAUX PLUVIALES POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT

Eaux pluviales (amont)					
	N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	PO ₄ -	NTK
	mg N-NH ₄ /l	mg N-NO ₂ /l	mg N-NO ₃ /l	mg PO ₄ /l	mg N/l
Minimum	0,17	0,01	0,32	0,14	1,10
Moyenne	0,41	0,04	0,76		1,30
Maximum	0,98	0,09	1,69		1,80
Ecart-type	0,27	0,03	0,50		0,34
Nombre de détection /13	12	13	12		1

9.2.3. Facteurs influençant la qualité des eaux pluviales

La Figure 72 présente les coefficients de corrélation entre les caractéristiques hydrologiques des 13 événements pluvieux prélevés, les conditions météorologiques et les concentrations en macropolluants dans les eaux pluviales. L'échelle de couleur représente l'importance de la corrélation entre deux paramètres : le bleu foncé indique une corrélation significative, positive et forte entre deux paramètres, le rouge foncé une corrélation significative, négative et forte entre deux paramètres. La couleur blanche signifie que le coefficient de corrélation n'est pas significatif (p -value>0,05).

Les nitrates dans les eaux pluviales sont l'unique paramètre impacté par les conditions hydrologiques et météorologiques : leur concentration est impactée négativement et significativement par l'intensité moyenne de la pluie (coefficient de corrélation :-0,71) et de manière moins importante par la hauteur de la pluie (coefficient de corrélation :-0,50) et la température de l'air (coefficient de corrélation :-0,53). Cela signifie que pour les 13 événements pluvieux prélevés, plus l'intensité moyenne, la hauteur de la pluie et la

température de l'air sont élevées et moins la concentration en nitrates sera importante dans les eaux pluviales. Ces résultats sont en accord avec une étude menée aux Etats-Unis pendant 18 ans (Brezonik and Stadelmann, 2002). Les concentrations moyennes en nitrates des eaux pluviales issues de 15 bassins versants sont disponibles pour 562 événements pluvieux. Cette étude a mis en évidence un comportement saisonnier des concentrations en nitrates : ces dernières sont plus élevées en hiver à cause de l'utilisation de fondants contenant des nitrates pour le déneigement des routes.

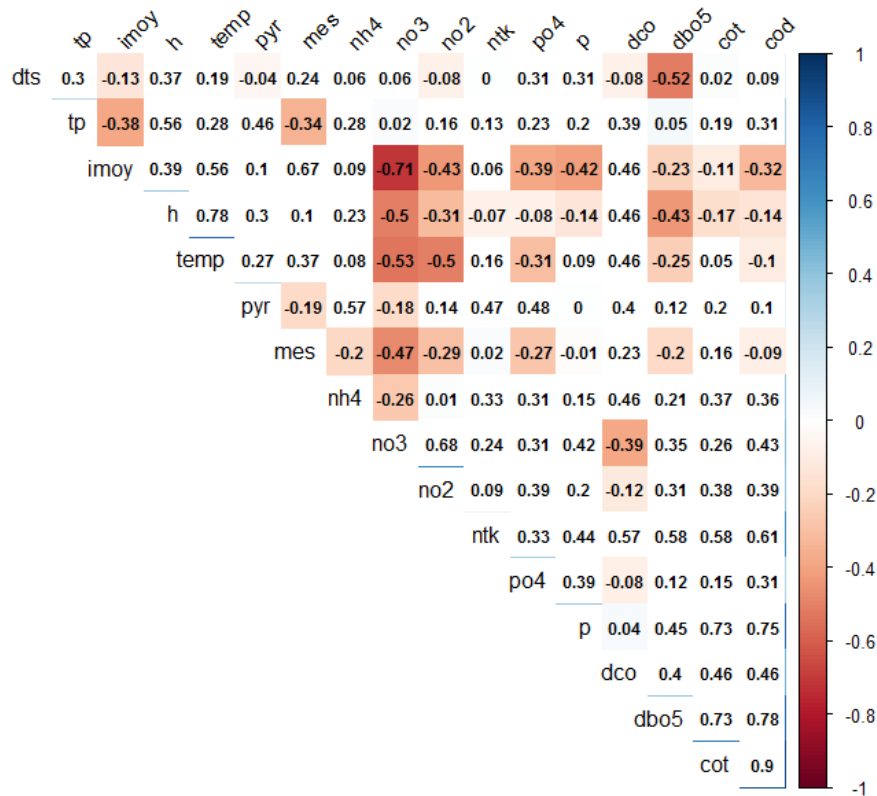


FIGURE 72: MATRICE DE CORRELATION (METHODE DE SPEARMAN) ENTRE LES PARAMETRES CLIMATIQUES (TEMP : TEMPERATURE DE L'AIR, PYR : INTENSITE LUMINEUSE), LES PARAMETRES HYDROLOGIQUES (TP : DUREE DE LA PLUIE, IMOY : INTENSITE MOYENNE, H : HAUTEUR DE LA PLUIE) ET LES CONCENTRATIONS EN MACROPOLLUANTS DANS LES EAUX PLUVIALES POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT

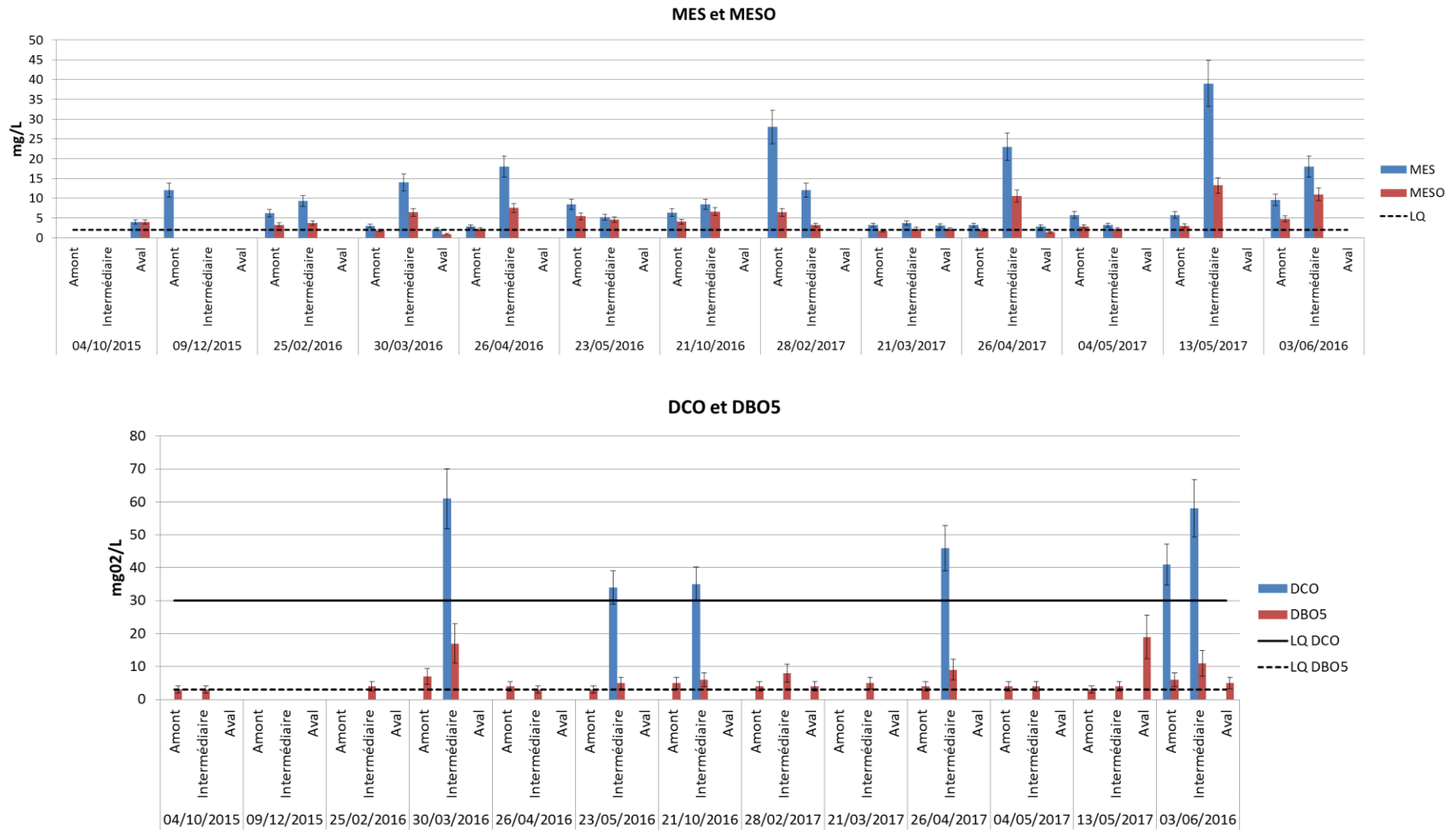


FIGURE 73 : CONCENTRATIONS (MG/L) EN MES, EN MATIERES EN SUSPENSION ORGANIQUE (MESO), VALEURS DE DCO ET DBO5 DANS LES EAUX PLUVIALES (AMONT), EN SORTIE DE LA MARE DE SEDIMENTATION (INTERMEDIAIRE) ET EN SORTIE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (AVAL) POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS (OCTOBRE 2015 A JUIN 2016). LQ : LIMITE DE QUANTIFICATION

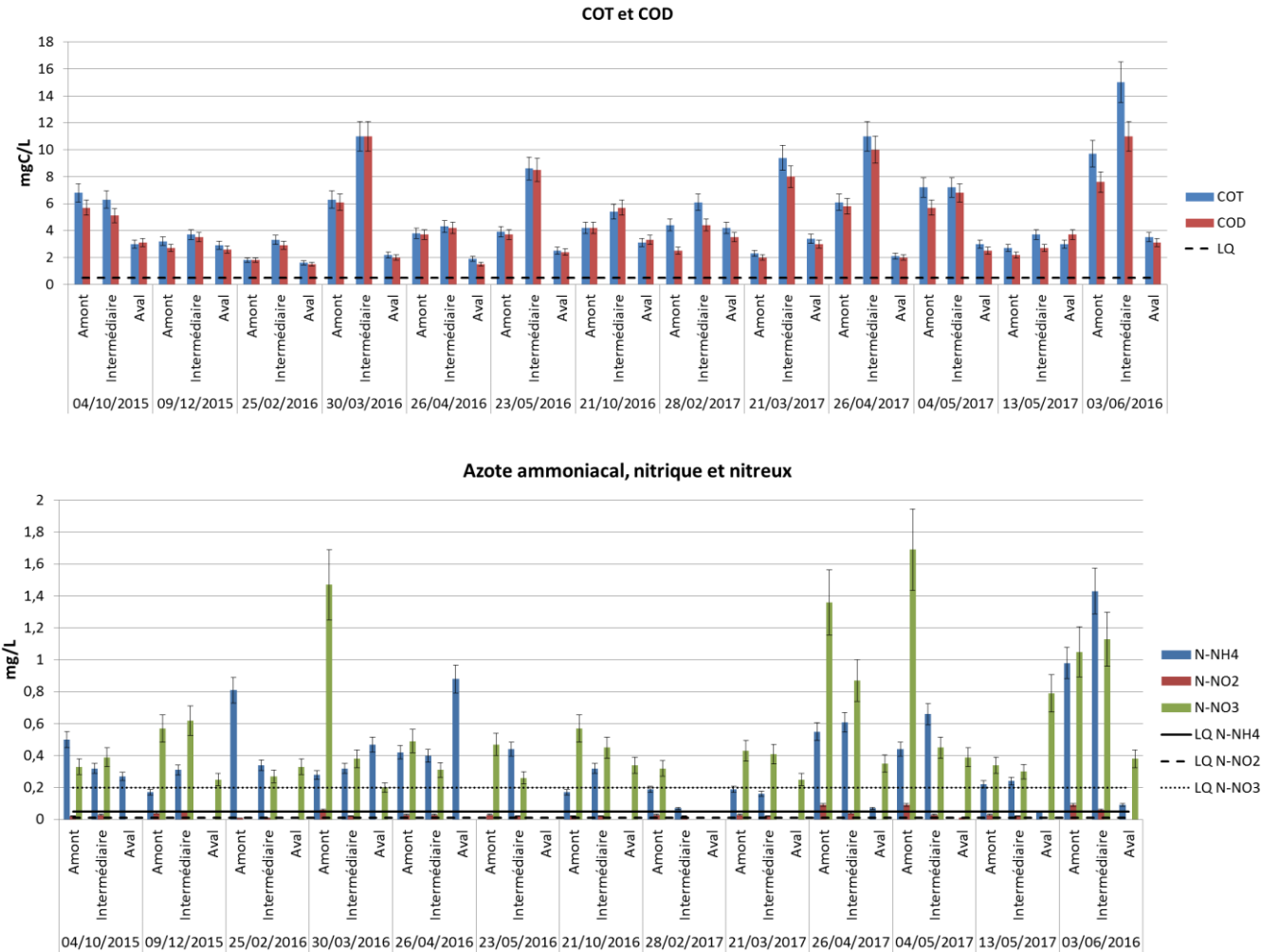


FIGURE 74: CONCENTRATIONS (MG/L) EN COT, COD, N-NH₄, N-NH₂ ET N-NO₃ DANS LES EAUX PLUVIALES (AMONT), EN SORTIE DE LA MARE DE SEDIMENTATION (INTERMEDIAIRE) ET EN SORTIE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (AVAL) POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS (OCTOBRE 2015 A JUIN 2016). LQ : LIMITE DE QUANTIFICATION

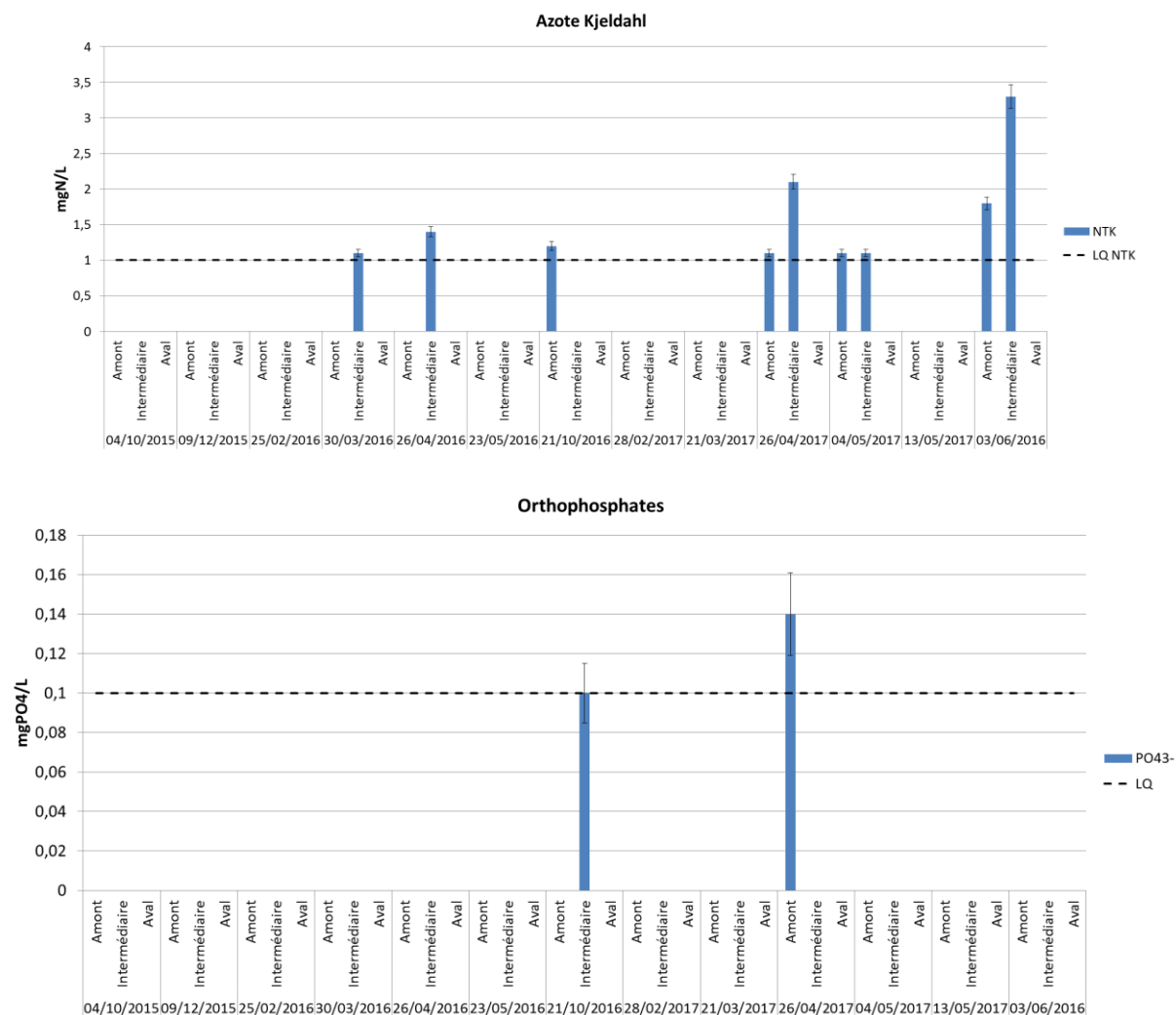


FIGURE 75 : CONCENTRATIONS (MG/L) EN AZOTE KJEDAH (AZOTE ORGANIQUE + AZOTE AMMONIACAL) ET EN ORTHOPHOSPHATES DANS LES EAUX PLUVIALES (AMONT), EN SORTIE DE LA MARE DE SEDIMENTATION (INTERMEDIAIRE) ET EN SORTIE DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX (AVAL) POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS (OCTOBRE 2015 A JUIN 2016). LQ : LIMITE DE QUANTIFICATION

9.2.4. Efficacité de traitement de la filière

9.2.4.1. *Pollutions en MES, carbonée et en nutriments*

Un résumé des concentrations de la pollution carbonée le long de la filière de traitement est disponible en Table 56 et de la pollution en nutriments en Table 57. Les concentrations pour les différents paramètres et les 13 campagnes sont présentées en Figure 73, Figure 57 et Figure 75.

Toutes les concentrations moyennes de la macropollution augmentent après passage dans la mare, puis diminuent après passage dans le filtre (Table 56). La mare a été colonisée naturellement par différentes espèces végétales, ce qui augmente la biomasse disponible dans la mare et donc la quantité de matière organique oxydable. Les temps de séjour longs dans le filtre (de quelques heures à quelques jours) permettent aux bactéries aérobies présentes dans le filtre de dégrader la matière organique et ainsi de diminuer la pollution carbonée en sortie vers le milieu récepteur. Concernant les nutriments, les concentrations sont semblables entre les eaux pluviales en entrée et sortie de la mare. Le filtre permet une diminution des concentrations en nutriments. Alors que les nitrites sont quantifiés lors des 13 campagnes dans les eaux pluviales et dans la mare, ils sont quantifiés une seule fois en sortie de filtre à concentration faible (0,01mg/L). Les nitrates et l'ammonium sont aussi détectés moins souvent (respectivement 9 et 6 fois) et sont présents à des concentrations plus faibles que dans la mare. Dans le filtre, les concentrations en ammonium sont significativement différentes et inférieures aux concentrations en nitrates (Wilcoxon rank sum test, p -value<0,05), ce qui suggère des processus de nitrification et de nitratisation dans le filtre. Les concentrations en MES augmentent aussi des eaux pluviales vers la mare et diminuent de la mare vers le filtre. L'augmentation de la concentration en MES dans la mare peut être expliquée par la dégradation des débris végétaux dans la mare qui provoque une production et une accumulation de MES.

TABLE 56 : VALEURS MINIMUM, MOYENNE, MAXIMUM ET ECART-TYPE DES CONCENTRATIONS EN POLLUTION CARBONÉE EN SORTIE DE LA MARE ET EN SORTIE DU FILTRE POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT

	DCO	DBO5	COT	COD	MES	MESO
	mg O2/l	mg O2/l	mg C/l	mg C/l	mg/l	mg/l
Sortie mare (intermédiaire)						
Minimum	34,00	3,00	3,30	2,70	3,20	2,27
Moyenne	46,80	6,58	7,31	6,45	13,99	6,51
Maximum	61,00	17,00	15,00	11,00	39,00	13,26
Ecart-type	12,56	4,12	3,53	3,00	10,46	3,75
Nombre de détection /13	5	12	13	13	11	11
Sortie filtre (aval)						
Minimum	-	4,00	1,60	1,50	2,20	0,95
Moyenne	-	9,33	2,80	2,63	3,05	2,15
Maximum	-	19,00	4,20	3,70	4,00	4,00
Ecart-type	-	8,39	0,72	0,73	0,74	1,35
Nombre de détection /13	0	3	13	13	4	4

TABLE 57 : VALEURS MINIMUM, MOYENNE, MAXIMUM ET ECART-TYPE DES CONCENTRATIONS EN NUTRIMENTS EN SORTIE DE LA MARE ET EN SORTIE DU FILTRE POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT

	N-NH4	N-NO2	N-NO3	PO43-	NTK
	mg N-NH4/l	mg N-NO2/l	mg N-NO3/l	mg PO4/l	mg N/l
Sortie mare (intermédiaire)					
Minimum	0,07	0,01	0,26	0,10	1,10
Moyenne	0,43	0,03	0,49		1,80
Maximum	1,43	0,06	1,13		3,30
Ecart-type	0,34	0,01	0,26		0,93
Nombre de détection /13	13	13	12	1	5
Sortie filtre (aval)					
Minimum	0,05	0,01	0,20	-	-
Moyenne	0,31		0,36	-	-
Maximum	0,88		0,79	-	-
Ecart-type	0,32		0,17	-	-
Nombre de détection /13	6	1	9	0	0

9.2.4.2. Rendements de la filière

L'efficacité de la filière de traitement est estimée à travers des rendements massiques (Table 58). Les rendements massiques de la filière sont excellents pour tous les paramètres: ils varient de 87% (N-NO3) à 100%. Les rendements dans la mare se situent en moyenne entre 65% (MES) et 100% (PO₄³⁻). Comme observé ci-dessus avec les concentrations, les

rendements en MES, COT et COD dans la mare peuvent être négatifs (respectivement -172%, -27% et -25%). Ceci est dû probablement à la forte présence de végétation dans la mare qui entraîne une production de particules et une augmentation de la matière organique. Les rendements dans le filtre sont en moyenne compris entre 43% (MESO) et 100%. Aucun rendement n'est négatif dans le filtre et ils sont supérieurs à ceux reportés par Al-Rubaei et al. (2017) dans son étude sur un système de traitement similaire, où pour des concentrations similaires en entrée les rendements en nutriments étaient en moyenne inférieurs à 40%.

TABLE 58: EFFICACITE DE TRAITEMENT EN RENDEMENT MASSIQUE DE LA MARE, DU FILTRE ET DE LA FILIERE COMPLETE POUR LA MACROPOLLUTION

Rendement massique (%)								
	MES	MESO	N-NO3	N-NO2	N-NH4	PO4	COT	COD
Mare								
Minimum	-172%	65%	64%	71%	56%	100%	-27%	-25%
Moyenne	65%	90%	90%	90%	89%	100%	76%	77%
Maximum	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Ecart-type	85%	13%	14%	12%	15%	-	38%	36%
Nombre de rendement calculé	10	11	11	12	11	1	12	12
Filtre								
Minimum	80%	43%	63%	100%	97%	0%	59%	60%
Moyenne	95%	73%	87%	100%	99%	0%	85%	83%
Maximum	100%	100%	100%	100%	100%	0%	100%	100%
Ecart-type	10%	23%	17%	0%	1%	-	18%	17%
Nombre de rendement calculé	4	4	4	4	4	0	4	4
Filière								
Minimum	93%	90%	87%	100%	99%	100%	89%	89%
Moyenne	99%	97%	98%	100%	100%	100%	97%	97%
Maximum	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Ecart-type	2%	4%	4%	0%	0%	-	4%	5%
Nombre de rendement calculé	8	8	7	8	8	1	10	10

9.2.4.3. Facteurs influençant l'efficacité de traitement de la filière

La Figure 76 présente les coefficients de corrélation entre les caractéristiques hydrologiques des 13 évènements pluvieux prélevés, les conditions météorologiques et les rendements massiques en macropolluants de la filière de traitement. Peu de paramètres sont corrélés entre eux (corrélations non significatives en blanc). Seul le rendement de la filière pour les nitrates (NO3) est corrélés significativement et négativement avec l'intensité lumineuse (coefficient de corrélation : -0,57). Cette absence de corrélation entre les paramètres climatiques, hydrologiques et les rendements massiques peut signifier plusieurs choses : la filière de traitement serait assez robuste de tel sorte que les performances de traitement soient indépendantes des caractéristiques d'un évènement pluvieux ou de la saisonnalité, ou alors les faibles concentrations en macropollution dans les eaux pluviales, proches des limites de quantifications, entraînent des faibles variations des rendements massiques.

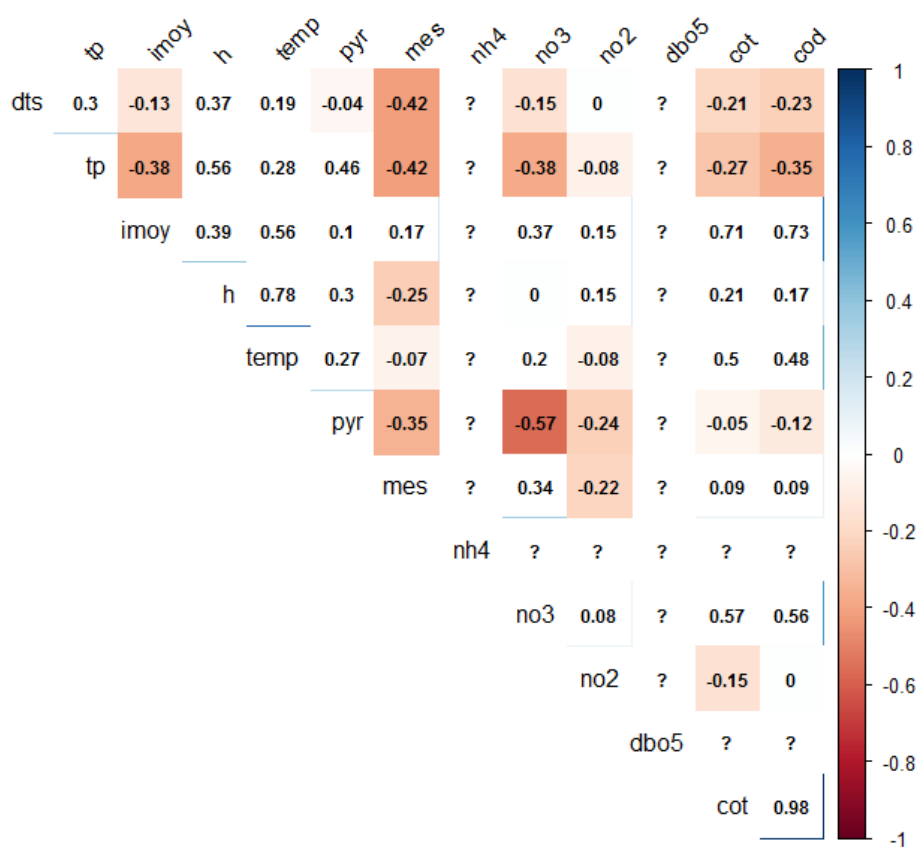


FIGURE 76: MATRICE DE CORRELATION (METHODE DE SPEARMAN) ENTRE LES PARAMETRES CLIMATIQUES (TEMP : TEMPERATURE DE L'AIR, PYR : INTENSITE LUMINEUSE), LES PARAMETRES HYDROLOGIQUES (TP : DUREE DE LA PLUIE, IMOY : INTENSITE MOYENNE, H : HAUTEUR DE LA PLUIE) ET LES RENDEMENTS MASSIQUES DES MACROPOLLUANTS DE LA FILIERE DE TRAITEMENT POUR LES 13 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT (? : CALCUL DU COEFFICIENT DE CORRELATION IMPOSSIBLE PAR MANQUE DE DONNEES)

9.2.5. Conclusion

La qualité des eaux pluviales issues du bassin versant a été évaluée au cours de 13 événements pluvieux d'octobre 2015 à juin 2017. Par rapport aux données disponibles dans la littérature pour d'autres bassins versant, ces eaux pluviales sont caractérisées par de faibles concentrations en MES et en pollution carbonée. Par contre, les concentrations en nutriments sont du même ordre de grandeur que dans la littérature. Les concentrations en nitrates sont inversement proportionnelles à la température de l'air, à l'intensité moyenne et à la hauteur de pluie. Les rendements massiques le long de la filière ne sont pas dépendant des caractéristiques climatiques et hydrologiques des événements pluvieux

9.3. Qualité des eaux pluviales, efficacité de traitement et dynamique de stockage des micropolluants par la filière de traitement

Afin d'étudier l'efficacité de la filière de traitement, 13 campagnes de prélèvement ont été réalisées d'octobre 2015 à juin 2017. Dans ce chapitre, nous allons caractériser la concentration en micropolluants (métaux totaux, métaux dissous, HAP) des eaux pluviales en entrée du bassin versant et présenter l'efficacité de la mare, du filtre et de la filière de traitement en totalité à abattre cette micropollution. De plus, nous présenterons les facteurs hydrologiques influençant les concentrations dans les eaux pluviales. Enfin, la dynamique de stockage des micropolluants en temps sec sera évaluée. Ce travail a fait l'objet d'une conférence internationale (Wetpol, August 21-25, 2017) et d'un article soumis à *Science of the Total Environment (STOTEN-D-17-08802)* : Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). *Dynamic storage of metals and PAHs in an urban stormwater combined pond-constructed wetland treatment system. Article soumis.*

Les données de concentrations en micropolluants à chaque point de prélèvement (amont : eaux pluviales; intermédiaire : sortie de la mare ; aval : sortie du filtre) et pour les 13 campagnes sont disponibles en Annexe 6 (métaux) et en Annexe 7 (HAP). Les rendements de chaque compartiment de la filière et pour les 13 campagnes sont disponibles en Annexe 8 (rendement en concentration) et en Annexe 9 (rendement massique).

Dynamic storage of metals and PAHs in an urban stormwater pond-filter constructed wetland

Walaszek M., Bois P., Laurent J., Lenormand E., Wanko A.

ICube, UMR 7357, ENGEES/CNRS/Université de Strasbourg, 2 rue Bousingault, 67000 Strasbourg, France (corresponding author: mwalasze@engees.eu)

ABSTRACT

Stormwaters are identified as a major source of pollution for waterbodies. Particularly, metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in stormwater are known as the most toxic compounds for the fauna and flora. To limit the impact of these micropollutants on hydrosystems quality, stormwater constructed wetlands (SCW) have been built worldwide. This study aims i) to assess the efficiency of a SCW that combined a sedimentation pond followed by a vertical flow sand filter in urban area (Strasbourg 67, France) and ii) to determine micropollutants storage in water and soils during dry period. Stormwater quality has been analyzed during 13 stormwater sampling campaigns and the SCW storage ability during dry period were highlighted. Sampled rainfalls are characterized by very high variability: dry periods lasted from 5 hours to 10 days, rain durations varied from 15 min to 22 hours and the return periods were between 2-4 weeks to 3-6 months. The inflow stormwater is impacted by a high amount of Zn and a variety of PAHs. At the scale of rainy event, the filter catches the major part of both dissolved and particulate micropollutants. The mobilization of particulate micropollution by the incoming flow decreases the pond removal efficiency. The treatment removal efficiency varies from 50% (naphthalene) to 100% (particulate Zn). Four metals (Co, Cu, Pb, Zn) are found in pond and seven (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in filter during the dry period at a high level of concentration compared to their occurrence in rainfalls. A release of metals from filter sand to interstitial water is highlighted. Concerning PAHs in water and soils matrix, their occurrence are consistent with their water solubility, logK_{ow} and logK_{oc}.

ABBREVIATIONS

SCW, stormwater constructed wetland; Q, water flow; VFCW, vertical flow constructed wetland; PAH, polycyclic aromatic hydrocarbon, DOC, dissolved organic carbon; BDO₅, biological demand of oxygen for 5 days.

KEY WORDS

Stormwater constructed wetland, metal, micropollutants, PAHs, dry period

9.3.1. Introduction

In 2000 the European Water Framework Directive (CE, 2000) gave objectives to improve the global quality of water bodies across Europe. For 2027, all European water bodies such as rivers and water surfaces have to display good chemical, physical and biological states. Across Europe, stormwater is identified as a major source of pollution for waterbodies (Göbel et al., 2007; Revitt et al., 2014). In fact, stormwater from urban catchments (impervious surfaces) contain wastes (cigarette butts, drink cans, etc.), suspended solids, oxidable matter (COD, BOD5), nutrients (nitrogen and phosphorus), mineral (trace metals) and organic (hydrocarbons, pesticides) micropollutants and microorganisms such as bacteria. The sources of these pollutants are numerous: initial rain water quality, atmosphere crossing, runoff on roofs and roads catchment and in the sewer system (Ahyerre et al., 1998). Among these pollutants, trace metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are identified as the most toxic compounds for the fauna and flora (Guittonny-Philippe et al., 2014). Metals are non-biodegradable and are bioaccumulated in fauna, flora or in sediments (EPA, 2007) whereas PAHs are easily bioassimilable and their degradability depends on the environmental conditions (EPA, 1984). In urban context, micropollutants are located in the atmosphere or on urban surfaces. Major sources of PAHs in atmosphere are wood or coal combustion for domestic heating and cars exhaust gases (Bressy et al., 2012). The PAHs are also present as dry deposits on urban surfaces. Metals are in most part present on urban surfaces: Copper (Cu) and Zinc (Zn) are used in roofs, gutters and down pipes while Lead (Pb) and other metals can be present in roofing materials (Göbel et al., 2007). Rain water collects micropollutants during atmosphere crossing and runoff on roofs and roads. And in most cases, polluted stormwater is directly discharged in waterbodies.

To limit the impact of stormwater on hydrosystems quality, water sensitive urban designs have been built worldwide. Stormwater could be managed by decentralized or centralized strategies. The first type of systems captures rainwater where it falls and allows infiltration and evaporation of water on site. This is what is called green stormwater infrastructure (GSI). These systems can be green roofs (Gregoire and Clausen, 2011), wells or bioswales (Lorant, 1992). The second type of systems catches stormwater after runoff on urban surfaces and in sewer system. They store, infiltrate in soils, evaporate or release stormwater in waterbodies. They can consist of infiltration basins (Birch et al., 2004; Dechesne et al., 2004), detention basins (Nix et al., 1988) or biofilter (Bavor et al., 2001; Carleton et al., 2000; Guardo et al., 1995). Several studies show that the most efficient decentralized system treatment is a wet pond followed by a biofilter (Strassler et al., 1999). The pond allows settling of particulate pollution and the biofilter improves the treatment by filtering the remaining particulate pollution and catching the dissolved pollution.

Numerous studies have been performed on stormwater treatment systems and focus on infiltration basins, storage basins or source-point devices (Bressy et al., 2012; Lamprea and Ruban, 2011; Sébastien et al., 2014; Zgheib et al., 2011). A few considered pond-filter as a stormwater treatment device on field condition (Al-Rubaei et al., 2017; Schmitt et al., 2015a) and at the laboratory scale (Zhang et al., 2015). These studies highlight stormwater qualities and constructed wetland efficiencies during rainy events, but to our knowledge no study explores the stormwater constructed wetland (SCW) micropollutant dynamic during dry periods. Yet some authors show that physico-chemical changes in stormwater constructed wetlands can be dramatic and control the release of stored metals from sediments to the water (Heike B. Bradl, 2004; Flores-Rodríguez et al., 1994; Kar et al., 2008).

The objectives of this study are to evaluate the efficiency of a stormwater constructed wetland to remove micropollutants from urban stormwater and to investigate micropollutants dynamics during rain events and extended dry periods. We first present in this article a classical approach for the study of a stormwater treatment system. We assessed the quality of stormwaters and the treatment performance of a 6-year-old SCW for micropollutants as metals and PAHs. We then present the dynamics of micropollutant storage in the system during dry periods, as it might differ significantly between the latter and rain events. The metals and PAHs concentrations in water during dry period were tracked to have a first understanding of micropollutants distribution between water and solid (i.e. sediment or sand) substrates. The micropollutants storage in the accumulated sediments along the treatment system is eventually studied, to propose best management practices for the system.

9.3.2. Material and methods

9.3.2.1. Study site description

9.3.2.1.1. Catchment area

The experimental site is located in Strasbourg (67, France). The urban and residential catchment is 27,100 m² (Figure 77). Its soil cover is 44% of low-traffic roads, 43% of green areas (garden, field, and playground) and 13% of roof (made up with tiles and zinc gutters). The runoff coefficient is 0.33. Stormwater runoff is drained by a separate sewer network and was previously directly discharged in the adjacent urban stream (Ostwaldergraben).

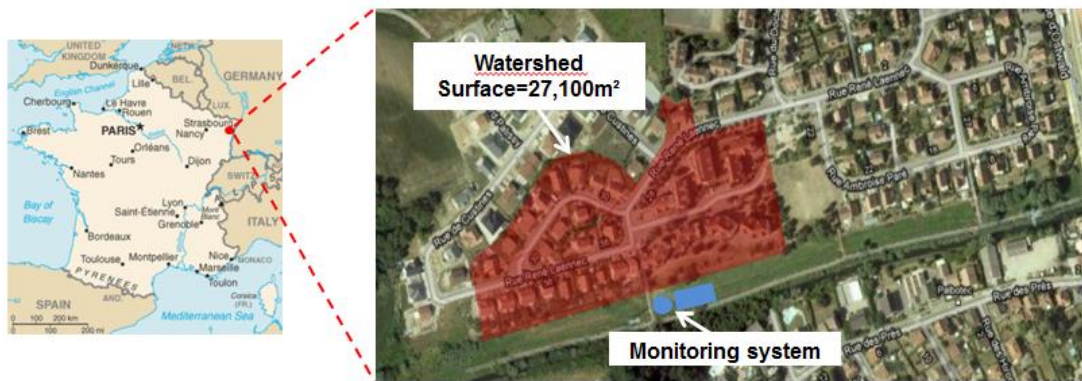


FIGURE 77: STUDIED SITE LOCATION IN STRASBOURG (FRANCE)

9.3.2.1.2. Treatment facilities

The constructed wetland design is presented in Figure 78. It has been built in 2011 and is made up of a sedimentation pond followed by a vertical subsurface flow constructed wetland (thereafter called filter).

The pond is fed by runoff events from the watershed. During dry periods, the 28m³ of water in the pond are permanent. The maximum allowed volume during rain periods is 53m³. It is supposed to promote sedimentation. A floating weir feed the filter when the water level in the pond is high enough. So the water feeding of the system is random and spasmodic, because of the stochastic nature of rain. The pond was not originally planted but has been naturally vegetated by different plant species over the years.

The filter is made of three layers (from the top to the bottom): 20cm of fine sand ($d=0-4\text{mm}$, $d_{10}=0.16\text{mm}$, $d_{60}=1.38\text{mm}$, hence a uniformity coefficient (UC) of 8.62), 25cm of fine gravel ($d=4-8\text{mm}$) and 20 to 30cm of drainage layer (coarse gravel, $d=16-22\text{mm}$). The filter is 90m² large (1% of the watershed active surface). It is designed to receive a 50 m.yr⁻¹ hydraulic load. The sand filter hydraulic conductivity is 2.6.10⁻⁴m.s⁻¹. Aerobic processes are allowed thanks to natural ventilation through aerated pipes. The filter is planted with *Phragmites australis*. A permanent water volume (around 28cm water level) is kept at the bottom to prevent plants hydric stress during extended dry periods.

9.3.2.2. Micropollutants in water

9.3.2.2.1. Sampling campaigns

Sampling campaigns were performed during dry and rainfall periods.

For campaigns during rainfall, water was sampled at three strategic locations in the system by three automatic refrigerated samplers (Endress & Hauser, Reinach, Switzerland):

- Sampling point #1 in the inlet pipe (untreated stormwater);
- Sampling point #2 in the floating weir between the pond and the filter (settled water);

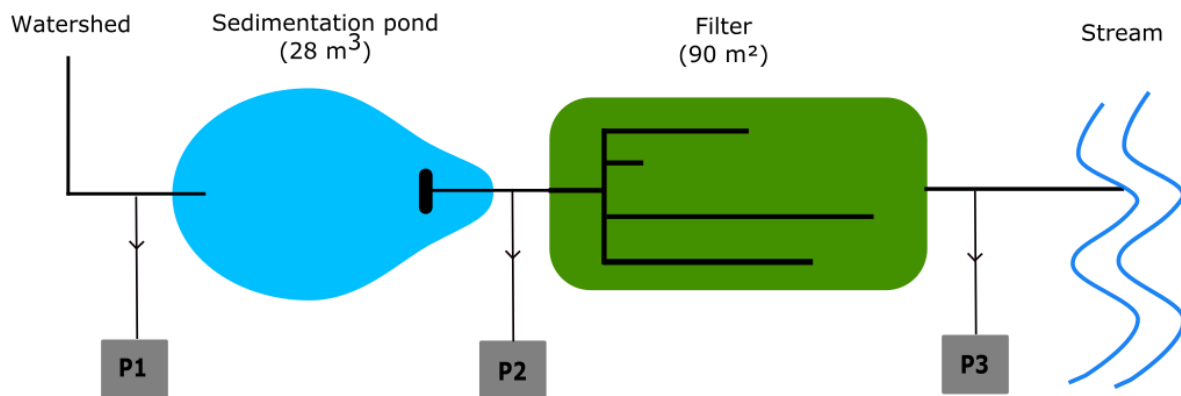
- Sampling point #3 at the outlet of the filter (settled and filtered water).
Sampling locations are shown in Figure 78.

Water was regularly sampled during a defined period according to the estimated rainfall duration (point #1), the hydraulic residence time through the pond (point #2) and filter (point #3). For sampling point #1 and #2, 200mL of water were sampled every 3min during 6 hours. For sampling point #3, 200mL of water was sampled every hour during 5 days. Finally 24 one-liter samples of water are sampled at each point. A composite sample was then created according to water level data and thus flow rate during the rain event (Schmitt et al. 2015). Water levels were recorded along the SCW by three sensors (inlet: ultrasonic sensor Siemens, Munich, Germany; pond and filter: pressure sensor Endress & Hauser; outlet: radar Endress & Hauser). More details about water sampling strategies are given in Schmitt et al. (2015).

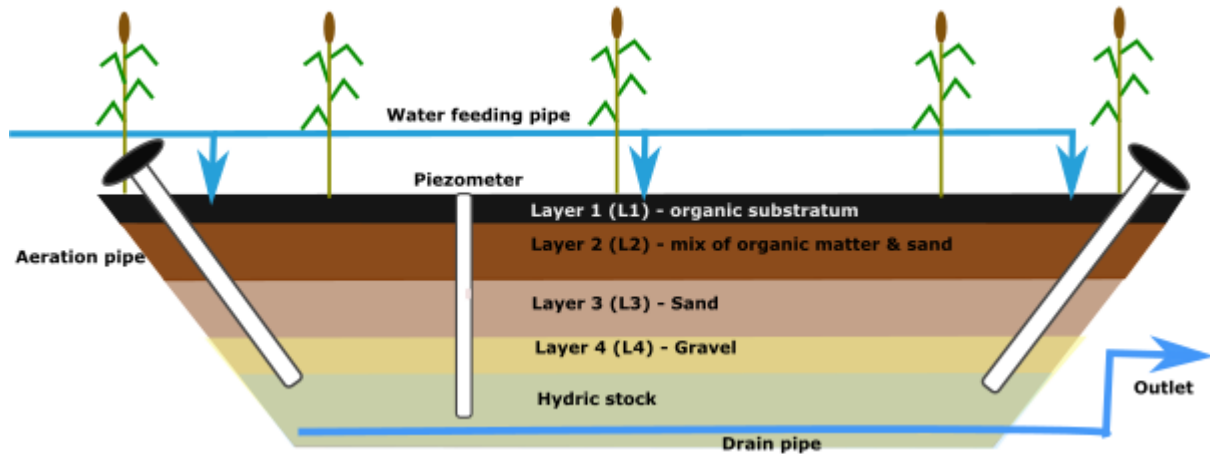
Rainfalls characteristics were determined using an on-site weather station (ADCON, Klosterneuburg, Austria).

During dry periods, 2L of water were also sampled at three points of the system using a sampling pole:

- In the pond (settled water in equilibrium);
- In the filter (water in equilibrium at the bottom through piezometer);
- At the outlet of the filter.



(a) Design of the constructed wetland and localization of the three water samplers (P1, P2 and P3)



(b) Vertical cross-section of the filter with piezometers localization and substrate layers (L1 to L4) distribution

FIGURE 78: STORMWATER CONSTRUCTED WETLAND DESIGN AND SAMPLING POINTS FOR (A) WATER SAMPLING CAMPAIGNS DURING RAINY EVENTS (P1, P2, P3) AND (B) WATER AND SOIL SAMPLING CAMPAIGNS DURING DRY PERIODS (PIEZOMETER, LAYERS 1 TO 3)

9.3.2.2.2. Chemical analyses

Metal (Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cobalt (Co), Copper (Cu), Nickel (Ni), Lead (Pb), Zinc (Zn)) concentrations were determined in both raw and filtered samples. Particulate and dissolved fractions were analyzed with an ICP/AES (NF EN ISO 11885). Samples for dissolved fraction determination were filtered through a cellulose nitrate membrane (0.45µm pore size).

PAH (benzo(a)pyrene, fluorine, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracene, naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrene) concentrations were determined in raw samples with GC/MS after hexane extraction (NF EN ISO 17993).

9.3.2.2.3. Removal efficiency

The removal efficiency (RE) of a given compound was evaluated in the pond and in the filter using Équation 9.3-1.

$$\begin{aligned} \text{Removal efficiency (\%)} & \qquad \qquad \qquad \text{ÉQUATION 9.3-1} \\ & = \frac{[X]_{inlet} \times V_{inlet} - [X]_{outlet} \times V_{outlet}}{[X]_{inlet} \times V_{inlet}} \times 100 \end{aligned}$$

where $[X]_{inlet}$ and $[X]_{outlet}$ are respectively the concentrations of the micropollutant X at the inlet and the outlet of the pond or the filter, and V_{inlet} and V_{outlet} are respectively the volume runoff at the inlet and the outlet of the pond or the filter. Finally, the removal efficiencies were calculated in term of mass to appreciate the real SCW storage capacity and in term of

concentration to assess the environmental impact. Volumes are computed using a hydrologic budget as shown in Equation 9.3-2:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = Q_{inlet} - Q_{outlet} - Q_{evaporation} - Q_{infiltration} - Q_{evapotranspiration} \quad \text{ÉQUATION 9.3-2}$$

where $\Delta V/\Delta t$ is the water storage dynamic, Q_{inlet} the inlet flow rate in the pond or the filter, Q_{outlet} the outlet flow rate through the floating weir in the pond or the drainage pipe of the filter. $Q_{evaporation}$, $Q_{infiltration}$ and $Q_{evapotranspiration}$ are respectively the flow rates due to evapotranspiration, evaporation and infiltration through the clay layers at the bottom. They are negligible at the event scale.

Removal efficiencies are calculated according the rules set by Choubert et al. (2011a): (i) if both inlet and outlet concentrations are below 10 times the limit of quantification (LOQ) the removal efficiency is not calculable (analytical error above 50%) and if the inlet or outlet concentration is below the limit of quantification (LOQ) half of the LOQ is used for the removal efficiency calculation (Figure 79).

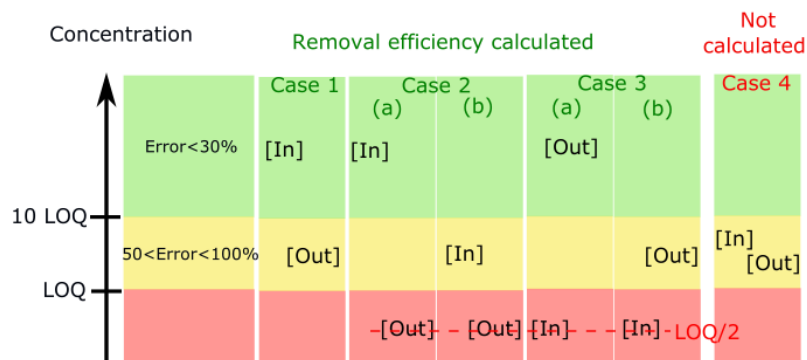


FIGURE 79: CALCULATION RULES OF THE MICROPOLLUTANTS REMOVAL EFFICIENCIES ACCORDING TO CHOUBERT ET AL. (2011) ([IN]: INLET CONCENTRATION; [OUT]: OUTLET CONCENTRATION; LOQ: LIMIT OF QUANTIFICATION)

9.3.2.2.4. Statistical analyses

Statistical analyses were performed using the opensource R software (R Core Team (2016). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>). The data are not normally distributed so non-parametric tests are used. Concentrations below the LOQ are replaced by half of the LOQ. A Spearman correlation test was run to investigate the link between particulate metals and suspended solids and a Krustal-Wallis rank sum test to determine any significant difference between stormwater, pond and output micropollutants concentrations or contents. A Hierarchical Ascendant Classification (HAC) was performed on the hydrological characteristics of the sampled rainfalls. Then, a HAC was performed on the principal components of a vectorial analysis (ACP) to determine any link between the

hydrological characteristics of the sampled rainfalls and the micropollutants concentrations in stormwater.

9.3.2.3. *Micropollutants in soils*

9.3.2.3.1. Soil and sediments sampling campaigns

Two sessions of soil analyses have been performed along the treatment system to determine the storage dynamics of micropollutants. These campaigns took place in May 2016 and April 2017.

Sediments are sampled in the pond and soils in the filter. Previous work (Walaszek et al., 2015) on the influence of the filter feeding device (Figure 78-a) highlighted a non-uniform water distribution on the top of the filter. So the filter is separated in two areas: the first one regularly fed with water, populated with fully developed reeds and the second one seldom fed with water, populated with only a few reeds. The following assumption is made: the difference of water feeding in the filter leads to a difference in micropollutants contents. The filter soil is sampled at three random points in each area and at three depths for each point to get a more relevant sample: organic deposit (first layer), sand under the organic deposit (second layer) and so-called deep sand (third layer). A composite sample is eventually made for the two sampling areas by mixing together layers from the same depth (b-Figure 78).

9.3.2.3.2. Chemical analyses

Samples are dried, ground and sieved (2mm sieve size, NF ISO 11464). Then, metals (Cr, Co, Cu, Ni, Pb, and Zn) are mineralized with aqua regia (NF EN ISO 13346) and analyzed using ICP/OES (NF EN ISO 11885).

9.3.3. Results and discussion

9.3.3.1. *Micropollutants removal*

9.3.3.1.1. Rain events description

13 sampling sessions have been performed from October 2015 to June 2017 (Table 59). Hydrological parameters varied strongly across the sampled rainfalls: dry periods lasted from 5 hours to 10 days (mean: 4 days) and rain durations varied from 15min to 22 hours (mean: 8 hours). Return periods were between 2-4 weeks to 3-6 months. During these two years of monitoring we sampled all types of rainfall.

TABLE 59: CHARACTERISTICS OF SAMPLED RAINFALLS FROM OCTOBER 2015 TO JUNE 2017

Event	Date	Dry period (day)	Duratio n (hour)	Maximum intensity for 15min (mm/h)	Depth (mm)	Return period
1	10/4/2015	10.1	4.5	4	6.2	3 to 6 months
2	12/9/2015	7.7	3.3	4.8	5	3 to 6 months
3	2/23/2016	2.9	5.3	2.4	8	3 to 6 months

4	3/25/2016	1.6	10.3	1.6	2.8	1.5 to 3 months
5	4/26/2016	1.4	4.8	0.8	2.4	1.5 to 3 months
6	5/23/2016	3.8	21.8	2.4	11	1.5 to 3 months
7	10/21/2016	2.5	0.3	0.8	0.2	2 weeks to 1 month
8	2/28/2017	0.2	0.5	3.2	1	1.5 to 3 months
9	3/21/2017	3.1	17.0	1.6	11	6 months to 1.5 year
10	4/26/2017	6.4	10.8	0.8	4.6	1.5 to 3 months
11	5/4/2017	2.6	6.5	3.2	3.8	1.5 to 3 months
12	5/13/2017	1.6	4.3	20.8	13.2	1.5 year to 2 years
13	6/3/2017	2.6	19	5.6	16.4	3 to 6 months

These sampled rainfalls are ranked in hydrological groups using a Hierarchical Ascendant Classification (HAC). According to antecedent dry period, rain duration and maximum intensity, four groups are characterized (see supplementary data, Annexe 10).

Rainfall depths of Group #1 (events 3-4-5-7-8-10-11) are significantly lower than in the other groups (p -value=0.009, group #1 depth average: 3.26 ± 2.4 mm, overall average: 6.6 ± 4.8 mm). Group #2 (events 6-9-13) is characterized by high rainfall durations (p -value=0.002, group #2 duration average: 19 ± 2 days, overall average: 8 ± 7 days) and high rainfall depth (p -value=0.01, group #2 average: 12.8 ± 2.5 mm, overall average: 6.6 ± 4.8 mm). Then, group #3 (events 1-2) presents large dry periods (p -value=0.004, group #3 dry period average: 9 ± 1 days, overall average: 4 ± 3 days) and group #4 (event 12) a high maximum intensity (p -value=0.0004, group #4 maximum intensity: 20.8 mm/h, overall average: 4 mm/h). The kind of micropollutants and their concentrations in rain water might be influenced by these hydrological group characteristics.

9.3.3.1.2. Stormwater micropollution and SCW removal efficiency

Concentrations of metals and PAHs along the SCW are shown in Table 60 below.

TABLE 60: CONCENTRATIONS IN $\mu\text{G/L}$ OF DISSOLVED (D), PARTICULATE (P) METALS AND PAHS (MINIMUM – MAXIMUM [AVERAGE]) AND NUMBER OF DETECTION (ND) ALONG THE SCW

(n=13)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	Stormwater ($\mu\text{g/L}$)	ND	Pond output ($\mu\text{g/L}$)	ND	Filter output ($\mu\text{g/L}$)	ND
Chromium-D	0.5	7	1	7	1	<LOQ	0
Chromium-P	0.5	0-5 [1.84]	4	0.73-5 [2.25]	3	5	1
Cobalt-D	0.2	<LOQ	0	<LOQ	0	<LOQ	0
Cobalt-P	0.2	0.22	1	0.29-0.39 [0.34]	2	0.22-0.31 [0.27]	2
Copper-D	0.5	<LOQ	0	<LOQ	0	<LOQ	0
Copper-P	0.5	4.11-9.7 [6.44]	4	2.78-11.5 [6.19]	4	1.41-3.03 [2.22]	2
Lead-D	0.5	6	1	6	1	<LOQ	0

Lead-P	0,5	1.95-4.15 [3.11]	4	1.75-6.73 [4.40]	4	<LOQ	0
Zinc-D	5	70-300 [146.5]	13	40-120 [91.7]	12	<LOQ	0
Zinc-P	5	20-281 [90.1]	13	10-197 [69.9]	13	5.9	1
Acenaphtene	0,01	0.01	1	<LOQ	0	<LOQ	0
Benzo(a)pyrene	0,01	0.0533	1	<LOQ	0	<LOQ	0
Fluorene	0,01	0.01-0.02 [0.013]	4	0.01-0.02 [0.013]	4	<LOQ	0
Phenanthrene	0,01	0.01-0.06 [0.028]	12	0.01-0.09 [0.036]	9	0.01-0.02 [0.014]	3
Anthracene	0,01	<LOQ	0	0.05	1	<LOQ	0
Fluoranthene	0,01	0.01-0.17 [0.036]	9	0.01-0.04 [0.025]	8	0.02	1
Pyrene	0,01	0.01-0.12 [0.033]	7	0.01-0.03 [0.02]	7	0.01	1
Benzo(a)anthracene	0,01	0.06	1	<LOQ	0	<LOQ	0
Chrysene	0,01	0.05	1	<LOQ	0	<LOQ	0
Benzo(b)fluoranthene	0,01	0.01-0.06 [0.035]	2	0.01	1	<LOQ	0
Benzo(k)fluoranthene	0,01	0.03	1	<LOQ	0	<LOQ	0
Naphtalene	0,01	0.01-0.06 [0.02]	7	0.01-0.02 [0.015]	8	0.01-0.03 [0.016]	7

Removal efficiency (RE) of the SCW and of each compartment (pond and filter) are presented in Table 61 in term of mass and concentration.

TABLE 61: REMOVAL EFFICIENCY (RE) OF THE SCW, THE POND AND THE FILTER TO REMOVE DISSOLVED (D), PARTICULATE (P) METALS AND PAHS (MINIMUM – MAXIMUM [AVERAGE]) (ND: NUMBER OF DETECTION; *: RE NOT CALCULABLE BECAUSE OF A NULL OUTPUT VOLUME)

Micropollutants	Pond RE (%)		Filter RE (%)		SCW RE (%)		ND
	Conc.	Mass	Conc.	Mass	Conc.	Mass	
Chromium-D	-	87	96	100	96	100	1
Chromium-P	0-54 [27]	-67-100 [44]	0-76 [38]	97	0-54 [27]	94-100 [97]	3
Cobalt-D	-	100	-	*	-	100	2
Cobalt-P	-77	58-100 [86]	21	93	-41	97-100 [98]	3
Copper-D	-	59	-	99	-	100	1
Copper-P	19-56 [6]	48-100[83]	49-91 [70]	99	47-96 [70]	100	3
Lead-D	0	75-100 [90]	96	94-100 [99]	96	100	11
Lead-P	-74-10 [-38]	63-100 [88]	86-95 [91]	91-100 [98]	87-94 [90]	100	12

Zinc-D	-20-67 [37]	100	94-98 [97]	*	96-99 [98]	100	1
Zinc-P	-200-57 [-6]	100	75-99 [93]	*	88-99 [93]	100	1
Acenaphthene	50	84-100 [97]	-	88-100 [94]	50	98-100 [99]	5
Benzo(a)pyrene	91	59-100 [86]	-	30- 100[44]	91	93-100 [99]	11
Fluorene	0-50 [38]	100	50-75 [56]	*	50-75 [56]	100	1
Phenanthrene	-100-75 [2]	38-100 [82]	50-92 [74]	97-100 [98]	50-92 [68]	98-100 [100]	9
Anthracene	-	59-100 [84]	90	94-100 [97]	-	98-100 [99]	6
Fluoranthene	-100-76 [8]	100	50-88 [71]	*	50-88 [71]	100	1
Pyrene	0-75 [11]	100	67-75 [74]	*	75-92 [77]	100	1
Benzo(a)anthracene	92	100	-	*	92	98-100 [100]	2
Chrysene	90	100	-	*	90	100	1
Benzo(b)fluoranthene	0-92 [46]	-25-100 [80]	50	16-100 [76]	50-92 [71]	66-100 [94]	10

9.3.3.1.2.1. *Metals in stormwater*

The zinc predominance

Cr, Co, Cu, Pb and Zn are detected in stormwaters among the seven monitored metals. In this study, stormwater is characterized by high Zn concentrations (Table 60): its concentration ranged between 110 and 360 $\mu\text{g/L}$ (mean = 194 \pm 69 $\mu\text{g/L}$). These high Zn amounts can be explained by the presence of numerous gutters made up of zinc in the watershed. Göbel et al. (2007) show that runoff on roofs with zinc gutters are five times more concentrated in Zn than runoff on roofs without zinc gutters (mean Zn concentrations for runoff with Zn gutters: 1851 $\mu\text{g/l}$, for runoff without zn gutters: 370 $\mu\text{g/l}$). A concentration peak (360 $\mu\text{g/L}$) was observed on 03/25/2016 (event 4), which corresponds to a high rainfall duration event (10 hours). Cu and Pb are also present in stormwater with a lesser extent. Their concentrations ranged between 4 and 10 $\mu\text{g/L}$ for Cu (mean = 6 \pm 2 $\mu\text{g/L}$) and 2 and 4 $\mu\text{g/L}$ for Pb (mean = 3 \pm 1.2 $\mu\text{g/L}$). Cr and Co are less present in stormwater. Cr is detected five times at low concentrations from 0.5 to 5 $\mu\text{g/L}$ (mean=1.5 \pm 1.9 $\mu\text{g/L}$) and Co once (event 10) at 0.22 $\mu\text{g/L}$.

All detected metals are mostly bound to the particulate fraction (Cr: 80%, Co: 100%, Cu: 100%, Pb: 85%), except Zn which is mainly present in the dissolved fraction. 75% of the zinc total concentration is found in the dissolved phase. These results are in accordance with many studies showing that Cr, Co, Cu and Pb are mainly particle-bound (Gromaire-Mertz et M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

al., 1999; Zgheib et al., 2011; Schmitt et al., 2015). There is no overall trend for Zn. Gromaire-Mertz et al. (1999) found 48% of dissolved Zinc, Lamprea (2009) 97% and Zgheib et al (2011) only 12%. Lamprea (2009) shows in her study that the partition of metals depends on the type of impervious surface.

These concentrations are compared with the results of Lamprea (2009) who analyzed stormwaters of a residential watershed in Nantes, France (area: 310,000 m², runoff coefficient: 0.49). She found six metals in variable concentrations (mean concentrations for Zn: 146µg/l, Pb: 21µg/l, Cu: 31µg/l, Cr: 7.5µg/l, Ni: 5µg/l, Cd: 0.7µg/l). Zn total concentrations of our study (mean concentrations for total Zn: 194µg/l) and Lamprea (2009) are in the same range. Our study found other metals in smaller concentrations.

SCW efficiency: the metal release risk

The metals concentrations at the output of the pond are in the same range than in stormwater. Only dissolved Zn concentrations are less important. Both dissolved and particulate Zn are totally removed by the SCW (RE=98%). As expected, dissolved Zn is trapped by the filter (RE=97%). But the particulate Zn is also mainly trapped by the filter (RE=93%), instead of the pond (RE=-6%). Particulate Zn RE are negative on average in the pond, as for Suspended Solids (RE=-100%, not presented in Table 61). Particulate Zn is bound to settled solids in the pond. Particulate Zn and suspended solids concentrations are correlated in the treatment system (Spearman rank test, $r^2=0.69$, $p<0.01$). The incoming flow in the pond during a rainy event causes the resuspension of these solids and the associated Zn. But there is no significant correlation between the incoming flow in the pond and the Particulate Zn or the suspended solids resuspension.

Zn RE are compared with results of Al-Rubaei et al. (2017). He studied a stormwater pond-wetland treatment system (Bäckaslöv wetland) in Sweden (catchment area: 320,000m², pond area: 18,000m², wetland area; 50,000m²). Only RE for dissolved and particulate Zn are available in this study. Bäckaslöv pond Zn RE in the pond are much higher (respectively 84 and 64% for particulate and dissolved Zn) than our case (respectively 24 and 22%). Indeed the maximum specific inflow rate (peak inflow rate divided by pond surface) of our study (1.19e-3m³/s/m²) is ten times greater than the Bäckaslöv pond one (1.25e⁻⁴ m³/s/m²). Moreover the shallow pond depth in our study (0.3m) compare to the Bäckaslöv pond depth (1.6m) should promote the suspended solid resuspension. It is interesting to note however that the global removal efficiency is similar: 92% for particulate Zn in both cases, 81% (Al-Rubaei) and 100% for dissolved Zn). Al-Rubaei studied a pond followed by a wetland while our system is made with a pond followed by a filter. Despite its small size, the filter is as efficiently as the large Bäckaslöv wetland.

Pb and Cu are removed by the filter (RE=90% for Pb and 70% for Cu). Same removal dynamics than Zn are observed for these bound-to-particles metals: negative RE are observed in the pond and metals are mostly trapped by the filter.

Cr is detected all along the treatment system at low concentration ($\leq 7\mu\text{g/l}$, Table 60). Dissolved Cr is removed partially by the filter (RE=64%) while Cr bound to the particulate fraction is neither retained by the pond nor by the filter (RE=0%). So Cr was found in the outlet of the system and subsequently released in the river, at low concentrations (5 $\mu\text{g/L}$). Co is detected twice and is not trapped by the system. Its output concentration is low (0.22 $\mu\text{g/L}$).

9.3.3.1.2.2. PAHs in stormwater

A low PAHs occurrence

Seven PAHs (acenaphtene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(b)fluoranthene and naphthalene) were detected among the 16 tracked. Their concentrations are shown in Table 60. Phenanthrene is detected in almost every rainy event (frequency detection=72%) while benzo(b)fluoranthene is rarely detected in inlet (frequency detection=9%).

In her stormwater study, Lamprea (2009) found 9 PAHs among the 16 researched in higher concentrations than us (total PAHs concentrations for Lamprea: 0.104 $\mu\text{g/l}$, our study: 0.07 $\mu\text{g/l}$). This difference could be explained by the larger watershed size of the study (Lamprea: 310,000m², our study: 27,000m²).

SCW removal efficiency

Among the seven PAHs found in stormwater, only Acenaphtene is not detected in the pond output. The six other PAHs are present in average concentrations from 0.01 $\mu\text{g/l}$

(Benzo(b)fluoranthène) to 0,03µg/l (Phenanthrene). Due to smaller concentration, PAHs removal efficiencies seem smaller than for metals. It could be an effect of the smaller concentration level rather than a true feature of the system. Among the seven found PAHs, only three have RE greater than 70% (phenanthrene, fluoranthene and pyrene). The others have RE between 45% (naphthalene) and 56% (fluorene). PAHs are mostly removed by the filter, except naphthalene that is removed either by the pond or the filter. Naphthalene is highly soluble in water (solubility in water at 25°C: 32mg/l, compared to the other PAHs (from 3.42mg/l for acenaphtene to 0.001mg/l for Benzo(b)fluoranthène, see Annexe 10. So naphthalene did not seem to settle in the pond, nor was it sorbed in the filter. Fluorene, phenanthrene and fluoranthene present negative RE in the pond. According to the literature, PAHs are mostly bound to the particular fraction (Bertrand-Krajewski, 1993; Bressy, 2010; Zgheib et al., 2011). As for Zn, incoming flow in the pond could cause a PAHs resuspension and therefore an increase of PAHs concentrations in water.

9.3.3.1.2.3. *Rain characteristics effects on micropollutant*

We hypothesize that hydrological characteristics have an impact on micropollutants concentrations. Rainfall after a high dry period or rainfall with a major duration or intensity may cause an important micropollutant load in stormwater. The PCA loading in Annexe 11, Annexe 12 and Annexe 13 provide an overview of the variables that can affect the metals and PAHs concentrations in stormwaters.

Particulate Cu (cu_p), dissolved Zn (Zn-d), benzo(a)anthracene (baa), rainfall duration (tp) and depth (h) are grouped together along the second dimension (dim2). This suggests that concentrations of particulate Cu, dissolved Zn and benzo(a)anthracene are significantly and positively influenced by the rainfall duration and depth. On the contrary, particulate Zn (zn_p) and acenaphtene (ace) are grouped together along the first dimension (dim1) and at the opposite of the rainfall duration and depth, suggesting that these hydrological parameters influenced significantly and negatively particulate Zn and acenaphtene concentrations in stormwater. Then the first dimension indicates that three PAHs (phenanthrene (phen), pyrene (pyr) and fluoranthene (flutn)) are significantly and negatively influenced by dry periods (dts). To conclude for the 13 sampled rainfalls, high rainfall duration and depth cause high particulate copper and benzo(a)anthracene concentrations and low particulate Zn and acenaphtene concentrations. Then, high dry periods generate low phenanthrene, pyrene and fluoranthène concentrations in stormwater.

9.3.3.2. *Metal storage dynamics*

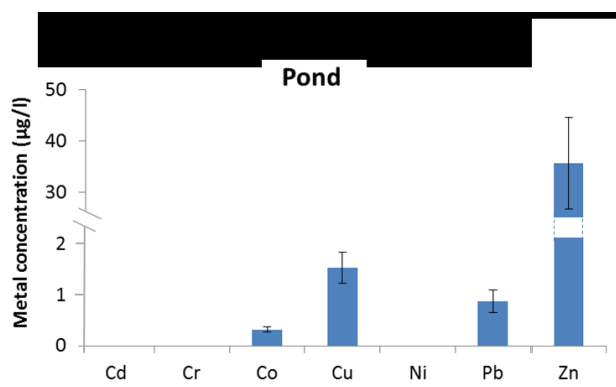
9.3.3.2.1. Concentrations in water during dry period

The pond is colonized by a high variety of plants and provides a habitat for many species (green toads for example). This ecosystem is actually made of the water from the SCW, which operates most of the times during dry weather (in one year, 70% of dry weather and 20% of rainfalls time). As the pond is an artificial water body, its micropollutants

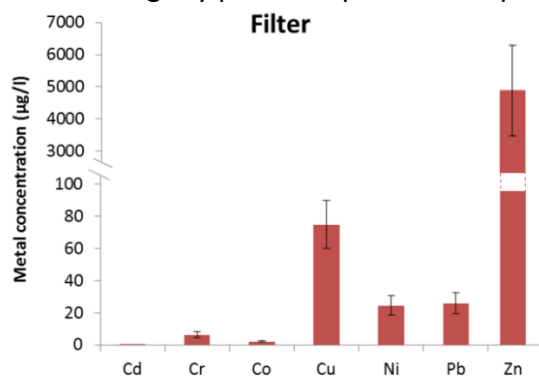
M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

concentrations have to be below the limit concentrations in water in to respect the European and the French regulation (CE, 2000; RF, 2010, p. 25).

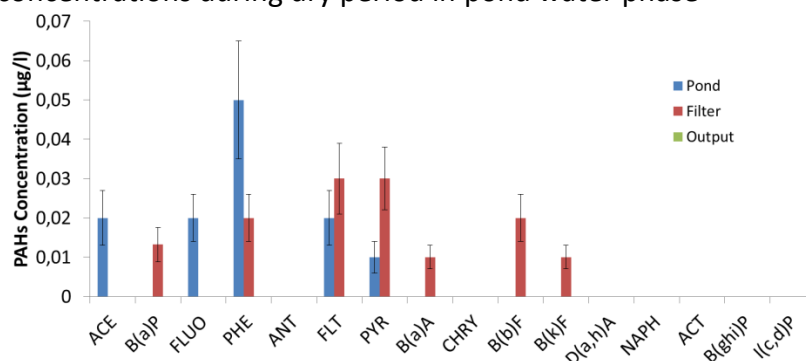
To verify this, one water sampling campaign was performed in April 2017 during a dry period of the SCW. We tracked micropollutants in the water pond, in the water at subsurface of the filter and at the outlet of the system. The results of metals and PAHs concentrations in water along the SCW are shown in Figure 80.



(a) Metals concentrations during dry period in pond water phase



(c) Metals concentrations during dry period in pond water phase



(d) PAHs concentrations along the SCW (ACE=acenaphtene, B(a)P=benzo(a)pyrene, FLUO=fluorene, PHE=phenanthrene, ANT=anthracene, FLT=fluoranthene, PYR=pyrene, B(a)A=benzo(a)anthracene, CHRY=chrysene, B(b)F=benzo(b)fluoranthène, B(k)F=benzo(k)fluoranthène, D(a,h)A=dibenzo(a,h)anthracene, NAPH=naphthalene, B(ghi)P=benzo(ghi)perylene,

I(c,d)P=indeno (1,2,3-cd)pyrene)

FIGURE 80: CONCENTRATIONS ($\mu\text{G/L}$) OF METALS DURING DRY PERIOD IN (A) WATER POND AND (B) WATER FILTER AND (C) CONCENTRATIONS ($\mu\text{G/L}$) OF PAHS IN WATER ALONG THE SCW AT EQUILIBRIUM (25/04/2017)

Metals

Four metals (Co, Cu, Pb, Zn) are found in pond water and seven (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in the subsurface filter water, while only five have been detected in stormwater samples during rainfalls (Cr, Co, Cu Pb and Zn). No metal is found at the filter outlet except Cu ($0.85\mu\text{g/l}$). In the pond, no Cd and Cr have been detected during dry period while there are found in stormwater. Then, Cu, Pb and Zn concentrations are lower in water pond during dry period than in stormwater. All metals concentrations in the filter are higher than in the pond and in stormwater (Average stormwater concentrations for Cr: $1.5\pm 2\mu\text{g/l}$, Co: $0.22\mu\text{g/l}$, Cu: $6.5\pm 2\mu\text{g/l}$, Pb: $3\pm 1\mu\text{g/l}$, Zn: $194\pm 69\mu\text{g/l}$, pond concentrations for Co: $0.32\mu\text{g/l}$, Cu: $1.53\mu\text{g/l}$, Pb: $0.87\mu\text{g/l}$, Zn: $35.6\mu\text{g/l}$; filter concentrations for Co: $2.13\mu\text{g/l}$, Cu: $74.8\mu\text{g/l}$, Pb: $25.8\mu\text{g/l}$, Zn: $4730\mu\text{g/l}$, Cd: $0.37\mu\text{g/l}$, Cr: $6.29\mu\text{g/l}$). This result is in accordance with the analyses that show the filter removes most of the metal pollution (Table 61). As mentioned for the stormwater, the most present metal in the SCW during dry period is Zn. Concentrations in the pond are 4.5 times higher than the limit concentration of the European legislation ($7.8\mu\text{g/l}$) and 606 times higher in the filter. Other metal concentrations abide by the European legislation, but not in the filter where they are above limit concentrations (European limit concentrations for Cd: $0.08\mu\text{g/l}$, Cr: $3.4\mu\text{g/l}$, Cu: $1\mu\text{g/l}$, Pb: $1.2\mu\text{g/l}$). Still, the encountered Zn concentrations could be harmful for the species living in the SCW as the toxic effects can be found at concentrations from $68\mu\text{g/L}$ for *Daphnia magna*, a common crustacean in waterbodies (Attar and Maly, 1982).

PAHs

Among the seven PAHs detected in stormwater during rainfalls, only five are found in the pond (acenaphtene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene) and four in the filter (phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(b)fluoranthène). Naphtalene is never detected in the SCW solid matrix. In fact, naphtalene is characterized by the highest water solubility (32mg/l) and the highest Henry constant ($48.9\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) at 25°C , hence a great ability for volatilization. It can be also noticed that acenaphtene and naphtalene provide the lowest partition coefficient octanol/water (log Kow): log Kow = 3.98 and 3.3 respectively. That means a weak potential accumulation of these PAHs in lipids. PAHs concentrations along the SCW are in the same range than in stormwater (pond concentrations for acenaphtene: $0.02\mu\text{g/l}$, fluorene: $0.02\mu\text{g/l}$, phenanthrene: $0.05\mu\text{g/l}$, fluoranthene: $0.02\mu\text{g/l}$, pyrene: $0.01\mu\text{g/l}$; filter concentrations for phenanthrene: $0.02\mu\text{g/l}$, fluoranthène: $0.03\mu\text{g/l}$, pyrene: $0.03\mu\text{g/l}$, benzo(b)fluoranthène: $0.02\mu\text{g/l}$). These concentrations are below the limit

concentrations of the European legislation (European limit concentrations for acenaphthene: 0.7µg/l, fluorene: 0.3µg/l, phenanthrene: 0.11µg/l, fluoranthene: 0.1µg/l, pyrene: 24µg/l, benzo(b)fluoranthène: 30µg/l).

In sum metals and PAHs concentrations in pond water during dry period are explained by the stormwater input. But not metals concentrations in the filter which are much higher than in stormwater and pond water. Except the pond load, another potential metal source of metals detected in water during dry period is the storage metals in the sand of the filter.

9.3.3.2.2. Metals storage on sediments and soils

Analyzes of Pb, Zn, Cu contents along the SCW have been performed twice, in 2016 and 2017. Cr, Ni, Co and PAHs have been tracked only in 2017. The results of metals and PAHs contents are presented respectively in Figure 81 and Figure 82.

9.3.3.2.2.1. *Metals*

In the pond, Pb, Zn and Cu contents in 2017 are much higher than in 2016 (contents in 2016 for Pb: 10.1mg/kg, Zn: 426mg/kg, Cu= 13.71mg/kg and in 2017 for Pb: 260mg/kg, Zn: 2270mg/kg, Cu= 97.1mg/kg). In only one year, pond sediments are five times richer in Zn, seven times in Cu and 26 times in Pb. In the filter, metals contents in 2016 and 2017 are not significantly different (Mann Whitney-Wilcoxon test, $p>0.01$). Moreover, there is no significant difference of metal content between the high and the low-supplied filter areas, which shows our previous hypothesis (differential water feeding causes significant differential distribution of metals) was wrong. Still the metal content differs according to the substrate and the depth in the filter. The first (organic deposit, 0-10cm) and the second (sand mixed with organic deposit, 10-20cm) layers of substrates are significantly more concentrated in metals than the deep sand (20-40 cm). Thus metals are more likely stored in the organic deposit and the first centimeters of sand. Lin and Chen (1998) already showed that an increase of organic matter content in river sediments causes a better sorption potential of heavy metals.

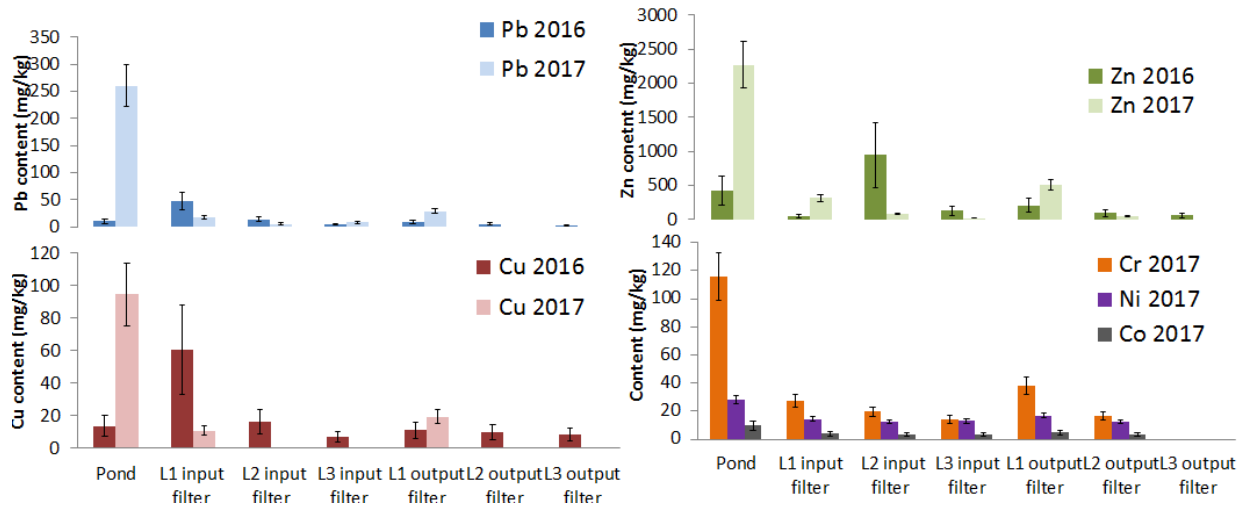


FIGURE 81 : METALS CONTENTS (MG/KG OF DRY MATTER) IN THE SEDIMENT OF THE POND, IN THE THREE LAYERS (L1, L2, L3) OF THE INPUT AND THE OUTPUT FILTER IN 2016 AND 2017

9.3.3.2.2. PAHs

In the pond sediments, 12 PAHs are detected at high levels contrary to the five found in water during the dry period (contents in pond sediments for acenaphthylene: 0.13mg/kg, phenanthrene: 0.66mg/kg, anthracene: 0.2mg/kg, fluoranthene: 1.3mg/kg, pyrene: 0.79mg/kg, benzo(a)anthracene: 0.4mg/kg, chrysene: 0.54mg/kg, benzo(b)fluoranthene: 0.73mg/kg, benzo(k)fluoranthene: 0.49mg/kg, benzo(a)pyrene: 0.41mg/kg, benzo(ghi)perylene: 0.34mg/kg, indeno(1,2,3-cd)pyrene: 0.49mg/kg). Among the four other PAHs, one was never detected in stormwaters along SCW (dibenzo(a,h)anthracene) and the three others (naphtalene, acenaphtene, fluorene) were detected in stormwaters (except naphtalene detected only in stormwater). Bidaud and Tran-Minh (1998) show that PAHs with a small number of carbon in their structure (2 to 4 carbons) are 90% biodegradable in soils. On the contrary, PAHs with a high number of carbons (5 to 6) are a bit or not biodegradable. In our case, the three PAHs not found in pond sediments contains 2 carbons (naphtalene) or 3 (acenaphtene, fluorene). They are volatilized (naphtalene) or biodegraded (acenaphtene, fluorene) in the sediments by microorganisms. Indeed, these molecules provide the lowest partition coefficients octanol/soil organic carbon (log Koc): log Koc = 3.66 for acenaphtene and log Koc = 3.15 for naphtalene. Hence a weak ability to bind to soil or sediment organic.

As for metals, there is no significant difference between PAHs contents in the input and the output of the filter. PAHs are detected only in the organic deposit (first layer) in both the input and the output filter. In total, five PAHs are detected in lower concentrations than in pond sediments (contents in the organic layer L1 of the input filter for: fluoranthene: 0.091mg/kg, pyrene: 0.053mg/kg, benzo(b)fluoranthene: 0.076mg/kg, indeno(1,2,3-cd)pyrene: 0.052mg/kg; of the output filter for: fluoranthene: 0.071mg/kg, benzo(ghi)perylene: 0.053mg/kg, indeno(1,2,3-cd)pyrene: 0.064mg/kg).

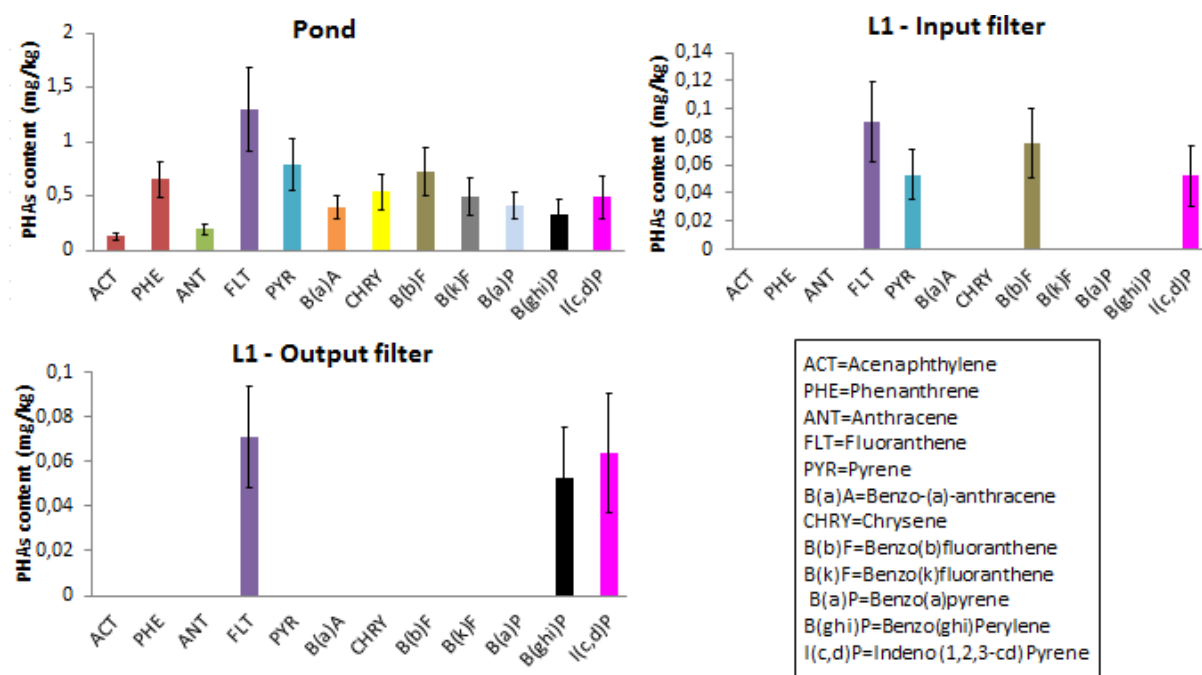


FIGURE 82 : PAHS CONTENTS (MG/KG OF DRY MATTER) IN THE SEDIMENT OF THE POND AND IN THE FIRST LAYERS (L1) OF THE INPUT FILTER AND THE OUTPUT FILTER IN 2017. NO PAHS HAVE BEEN DETECTED IN THE TWO OTHER LAYERS (L2 AND L3) OF THE INPUT AND THE OUTPUT FILTER.

These results show that the pond stores the major part of the micropollutants load in the SCW. However, the removal efficiencies results for metals (§ 9.3.3.1.2) indicate that the filter is responsible for catching most of them. This can be explained by the mobility of the metals in the filter. Indeed we saw that during a dry period, the metal concentrations in the filter water are much higher than in the water pond and in the stormwater. During dry periods, changes of physico-chemicals properties in the filter could cause a change of speciation and so a release of metals in interstitial water. Yeh et al. (2009) show in pilot-scale constructed wetlands that the speciation of metals determines their fate in the system (released, stored, uptaken by plants or microorganisms).

Another striking result is that the organic deposit in the filter also stores a large part of the retained micropollutants. This deposit is made of particulate pollution blocked by the layer of sand and dead plants. The organic deposit in the filter and the sediment layer in the pond are growing every year; the proper functioning of the SCW could be threatened by a filling of the pond by sediments and a clogging of the filter by the deposit layer. So far, during the 6 years of SCW operation, the pond sediments have never been dredged nor the filter cleaned. There seems to be now a need of maintenance for the SCW. The French regulation allows to use sediments and muds for agricultural spreading as long as the substrate contains metals and PAHs under the following contents (RF, 1998): Cr: 1000mg/kg, Cu: 1000mg/kg, Ni: 200mg/kg, Zn: 3000mg/kg, fluoranthene: 5mg/kg, benzo(b)fluoranthene: 2.5mg/kg, benzo(a)pyrene: 2mg/kg). The current contents in the sediment are close to the limit for Zn

and some PAHs. In the organic deposit, the contents are below the limits. Spreading is a cheap alternative to manage the wastes of the SCW, in contrary to the storage in dump which is very expansive. Yet the environmental risk posed by this spreading remains to be assessed, and the operational challenge might be to maintain the SCW before exceeding the limit contents for spreading.

9.3.4. Conclusion

This study presents the removal and storage of metals and PAHs by a stormwater constructed wetland (SCW) that combined a sedimentation pond and a vertical flow subsurface sans filter. 13 sampling campaigns were performed during two years (2016/2017) to determine the stormwater micropollution with the rain characteristics impacts, the SCW removal efficiencies and the micropollutants storage ability during dry period in equilibrium water, soils and sediments SCW. The incoming stormwater is characterized by a high amount of Zn and a variety of PAHs. At the scale of rainy event, the filter catches the major part of both dissolved and particulate micropollutants, and the suspension of particulate micropollution by the incoming flow decreases the pond removal efficiency. The treatment removal efficiency varies from 50% (naphthalene) to 100% (particulate Zn). The study of the SCW during dry period highlights a release of metals from filter sand to interstitial water. In fact, metals concentrations during dry period are much higher than during rainy events in the SCW; we even detected more micropollutants in the filter water during dry period. The assessment of micropollutants storage in the SCW shows that the pond stored the major part of micropollutants, then the organic deposit in the filter, contrary to what the removal efficiencies bring out. There seems to be no difference of micropollutants load between the largely-fed and the poorly-fed areas in the filter. Finally, current micropollutants contents in both pond sediments and substrate filter could allow for reuse as agricultural spreading, an economical alternative to dump storage.

The release of metals, especially for Zn, is the next operational challenge in the SCW. The physico-chemical variations in the SCW can cause a change of metals speciation and possibly a release in the incoming water. There is a need to look the interactions between the filter sand and metals, and to anticipate his saturation and a subsequent metal release.

9.4. Comparaison du fonctionnement de deux systèmes de traitement des eaux pluviales à Strasbourg

Les deux filières de traitement installées sur le site de l'Ostwaldergraben (§4.1.1.3) ont fait l'objet d'un suivi de la qualité des eaux pluviales issues des bassins versants et de l'efficacité de traitement des filières de traitement. La filière n°3 traitant les eaux pluviales issues du bassin versant n°3 a été étudiée par Noëlle Schmitt dans le cadre d'une thèse (Schmitt, 2014; Schmitt et al., 2015a). Dans cette partie, nous comparons la qualité des eaux pluviales et les efficacités de traitement des deux filières, que nous supposons différentes à cause des différences de taille des bassins versants et de dimensionnement des filières de traitement.

9.4.1. Comparaison des bassins versants et des filières

Les caractéristiques du bassin versant n°3 (BV3) étudié par Noëlle Schmitt et du bassin versant n°1 (BV1) étudié dans cette thèse sont présentées dans la Table 62. Les deux bassins versants sont de type urbains et résidentiel mais le BV1 est plus grand que le BV3 (respectivement 2,71 et 1,79ha) et sa surface active est plus importante (respectivement 0,9 et 0,53ha). Néanmoins, les occupations du sol, les surfaces et les coefficients d'imperméabilisation sont semblables. Les types de polluants et leurs concentrations dans les eaux pluviales issues des deux BV devraient donc être sensiblement égaux. Néanmoins, les volumes d'eaux pluviales, et donc les charges de polluants en sortie du BV, devraient être plus importants pour le BV1 que pour le BV3, au regard de la différence de taille des surfaces actives (surface du BV participant au ruissellement).

TABLE 62 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES DES DEUX BASSINS VERSANTS

	BV1	BV3
Type	Résidentiel	Résidentiel
Surface totale (ha)	2,71	1,79
Surface toitures (ha)	0,42 = 15,5%	0,25 = 13,8%
Surface voirie (ha)	0,48 = 17,8%	0,28 = 15,6%
Surface active (ha)	0,9	0,53
Coefficient d'imperméabilisation	0,33	0,30

Les dimensionnements des deux systèmes de traitement sont présentés dans la Table 63. Les deux systèmes sont constitués d'une mare de sédimentation suivie d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical. Les mêmes règles de conception ont été utilisées. La mare de sédimentation n°1 est plus grande que la mare n°3 (respectivement 28m³ et 2m³ de volume permanent). Par contre, le filtre planté n°3 est plus grand (100m²) que le filtre n°1 (90m²). Enfin, la première couche du filtre n°3 présente une granulométrie plus fine que celle du filtre n°1. La conséquence est que la vitesse d'écoulement dans le filtre n°3 est plus faible, et le risque de colmatage accru, d'où la superficie plus grande du filtre associé au BV3.

TABLE 63 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES DES DEUX FILIERES DE TRAITEMENT

MARE DE SEDIMENTATION	Filière n°1 (BV1)	Filière n°3 (BV3)
Dimensions (m x m)	11 x 9	5 x 4,5
Volume d'eau permanent (m ³)	28	2
Volume maximal temporaire (m ³)	56	10
FILTRE PLANTE DE ROSEAUX		
Type	Vertical	Vertical
Dimensions (m x m)	15 x 7,5	20 x 5
Surface (m ²)	90	100
Pourcentage de la surface active (%)	1	2
Charge hydraulique (m ³ /m ² /an)	60	30
Conductivité hydraulique de la zone/couche active (m/s)	2,61.10 ⁻⁴	1,96.10 ⁻⁴
Epaisseur globale des matériaux (m)	0,7	0,8

9.4.2. Evènements pluvieux prélevés

10 campagnes de prélèvement ont été réalisées sur la filière n°3 d'avril à novembre 2013 contre 13 campagnes sur la filière n°1 d'octobre 2015 à juin 2017. La même méthodologie de prélèvement et les mêmes méthodes d'analyses ont été utilisées pour les deux filières. Les campagnes ont permis de prélever une grande diversité d'EP dans les deux cas (période de retour inférieure à 1 semaine et de 5 à 10 ans dans le cas de la filière n°3, de 2 à 4 semaines et de 1,5 à 2 ans pour la filière n°1). Les analyses de pollution carbonée, en nutriments, en métaux totaux et en HAP ont été réalisées dans les deux cas.

9.4.3. Comparaison de la pollution des eaux pluviales

Les concentrations moyennes en MES, pollution carbonée, nutriments, métaux totaux et HAP dans les eaux pluviales issues du BV1 et du BV3 sont présentées dans la Table 64.

TABLE 64 : COMPARAISON DES VALEURS MOYENNES ET ECARTS-TYPE DE CONCENTRATIONS EN MACROPOLLUTION, METAUX TOTAUX ET HAP DANS LES EAUX PLUVIALES ISSUES DU BV1 ET DU BV3

	BV1	BV3		BV1	BV3
Macropollution (mg/L)			HAP (µg/l)		
MES	8±6	42±34	Acénaphène	0,01	nd
DBO5	4±2	14±9	Benzo(a)pyrène	0,0533	nd
DCO	17±7	198±304	Fluorène	0,02	nd
COT	5±2	135±344	Phénanthrène	0,03±0,02	0,057
NH4	0,4±0,3	0,67±0,53	Anthracène	0,01	nd
NO2	0,04±0,03	0,03±0,02	Fluoranthène	0,04±0,05	0,051
NO3	3±2	1,65±1,33	Pyrène	0,03±0,04	nd
Métaux totaux (µg/l)			Benzo(a)anthracène	0,06	
Zn	194±69	126±58	Chrysène	0,05	nd
Pb	3±1	6±6	Benzo(b)fluoranthène	0,035±0,035	nd
Cu	6±2	11±6	Benzo(k)fluoranthène	0,03	nd
Cr	0,7±0,2	nd	Dibenzo(a,h)anthracène	0,005	nd

Co	0,13±0,06	nd	Naphtalène	0,02±0,016	nd
----	-----------	----	------------	------------	----

Les eaux pluviales issues du BV1 et du BV3 présentent des concentrations en macropollution et en métaux significativement semblables (test de wilcoxon, p-value=0,47). Elles sont peu chargées en pollution carbonée, en nutriments et en MES. Les mêmes métaux sont retrouvés dans les eaux pluviales issues des deux BV (mis à part le chrome et le cobalt en entrée du BV1). Les concentrations moyennes en Zn sont similaires entre les deux BV (BV1 : 194µg/L, BV3 : 126µg/L). L'importance des métaux dans les eaux pluviales ne suit pas le même ordre, dans le BV1 on retrouve Zn>Cu>Pb>Cr/Co et dans le BV3: Zn>Pb>Cu. La répartition des métaux entre fraction particulaire et dissoute est semblable entre les deux BV. Tous les métaux sont majoritairement dans la fraction particulaire, mis à part le Zn dans le BV1 et le Pb dans le BV3. Enfin, seulement deux HAP (phénanthrène et fluoranthène) sont détectés une seule fois en entrée du BV3 alors que 14 HAP sont régulièrement détectés en entrée du BV1. Ceci peut s'expliquer en partie par la différence de taille entre les deux BV. Les HAP étant majoritairement issus du trafic automobile, la plus grande présence de HAP dans les EP du BV1 peut s'expliquer par une surface de voirie plus importante (BV1 : 0,5ha, BV3 : 0,3ha).

9.4.4. Comparaison des rendements massiques pour les métaux totaux

Les rendements massiques pour les métaux totaux le long des filières de traitement n°1 et n°3 sont présentées dans la Table 65.

Les rendements globaux pour les métaux totaux sont très bons dans les deux filières. Ils varient de 86% (Pb, Cu, Cr) à 100% (Zn) dans la filière 1 et de 80% (Cu) à 100% (Zn) dans la filière 3. Dans les deux cas, les rendements pour le Pb, le Cu et le Cr sont mauvais dans le filtre ces métaux sont majoritairement retenus par la mare. Dans les deux filières, le Zn est retenu à part égale par la mare et le filtre. En moyenne, la mare et le filtre de la filière 3 présentent des rendements inférieurs à ceux de la filière 1.

TABLE 65 : COMPARAISON DES RENDEMENTS MASSIQUES POUR LES METAUX TOTAUX DES DEUX FILIERES DE TRAITEMENT

		Filière 1	Filière 3
Zn	Mare	68%-96% [82%]	40%-80% [58%]
	Filtre	86%-100% [96%]	20%-58% [41%]
	Système	99%-100% [99%]	99%-100% [99%]
Pb	Mare	48%-90% [77%]	58%-88% [72%]
	Filtre	-41%-99% [58%]	7%-30% [18%]
	Système	86%-100% [95%]	82%-99% [91%]
Cu	Mare	58%-92% [79%]	32%-80% [53%]
	Filtre	-41%-93% [-55%]	0%-61% [33%]
	Système	86%-99% [94%]	80%-95% [87%]
Cr	Mare	55%-92% [78%]	71%
	Filtre	-41%-97% [51%]	23%
	Système	86%-98% [94%]	82%-88% [94%]

9.4.5. Conclusion

Les deux bassins versants présentent un fonctionnement similaire, bien que les eaux pluviales issues du BV1 soient plus riches en HAP. Cette différence peut être expliquée une surface de voirie du BV1 bien plus grande. La mare et le filtre de la filière 1 sont plus efficaces que ceux de la filière 3 pour retenir la pollution métallique à l'échelle d'un évènement pluvieux. Une explication pourrait être la maturité de la filière de traitement associée au BV1 pour laquelle l'étude est réalisée deux ans après le suivi de la filière associée au BV3.

9.5. Impact sur le vivant des eaux pluviales le long de la filière de traitement

9.5.1. Présentation des campagnes de prélèvement

Trois campagnes ont été réalisées : deux en temps de pluie au printemps et en été (27/05/2016 et 28/06/2017) et deux en temps sec en été et en hiver (12/09/2016 et 07/12/2016). Leurs caractéristiques sont présentées dans la Table 66.

TABLE 66 : CARACTERISTIQUES DES TROIS CAMPAGNES DE BIO-ESSAIS

Campagne	1	2	3	4
Date	23/05/2016	12/09/2016	07/12/2016	28/06/2017
Type d'échantillon	Composite	Ponctuel	Ponctuel	Composite
Type de campagne	Temps de pluie	Temps sec	Temps sec	Temps de pluie
Température de l'air (°C)	13,7	26	1,3	20
Rayonnement (W/m ²)	0,4	572	48,7	0,4
% humidité	94,0	53,2	92,7	88,1
Durée de temps sec précédente (jours)	3,8	7	21	0,9
Durée de la pluie (min)	21,8			75
Hauteur (mm)	11			5,6
Intensité moyenne (mm/h)	30			4,5
Période de retour	1,5 à 3 mois		3 à 6 mois	

9.5.2. Impact sur le vivant des eaux pluviales le long de la filière de traitement

9.5.2.1. Représentativité des échantillons

Les résultats des paramètres physico-chimiques et des réponses des organismes en pourcentage pour chaque type de bio-essais sont disponibles en Annexe 14. Les résultats des paramètres physico-chimiques (pH, conductivité de l'échantillon) permettent d'évaluer la représentativité de l'échantillon en les comparant avec les mesures en continu sur le terrain. La première campagne (23/05/2016) présente un pH égal à 5,5 le long de la filière (Annexe 14) alors que les mesures sur le terrain indiquent un pH neutre pour la même période. De plus, la conductivité des échantillons est très faible. Les échantillons ont subi une dégradation après la remise des échantillons. Cette campagne n'étant pas représentative des réalités du terrain, ses résultats ne seront pas présentés et discutés ici. Les campagnes 2 (12/09/2016), 3 (07/12/2016) et 4 (28/06/2017) présentent des propriétés macroscopiques en accord avec les mesures en continu. Il faut noter que seulement 3 points du système ont pu être prélevés lors de la campagne 3 (entrée mare, sortie filtre et mare naturelle) à cause de la présence d'une épaisse couche de glace dans la mare de sédimentation.

9.5.2.2. *Interprétation des résultats*

9.5.2.2.1. Impact en temps sec

Les résultats de la campagne 2 sont présentés en Figure 83 et ceux de la campagne 3 en Figure 84.

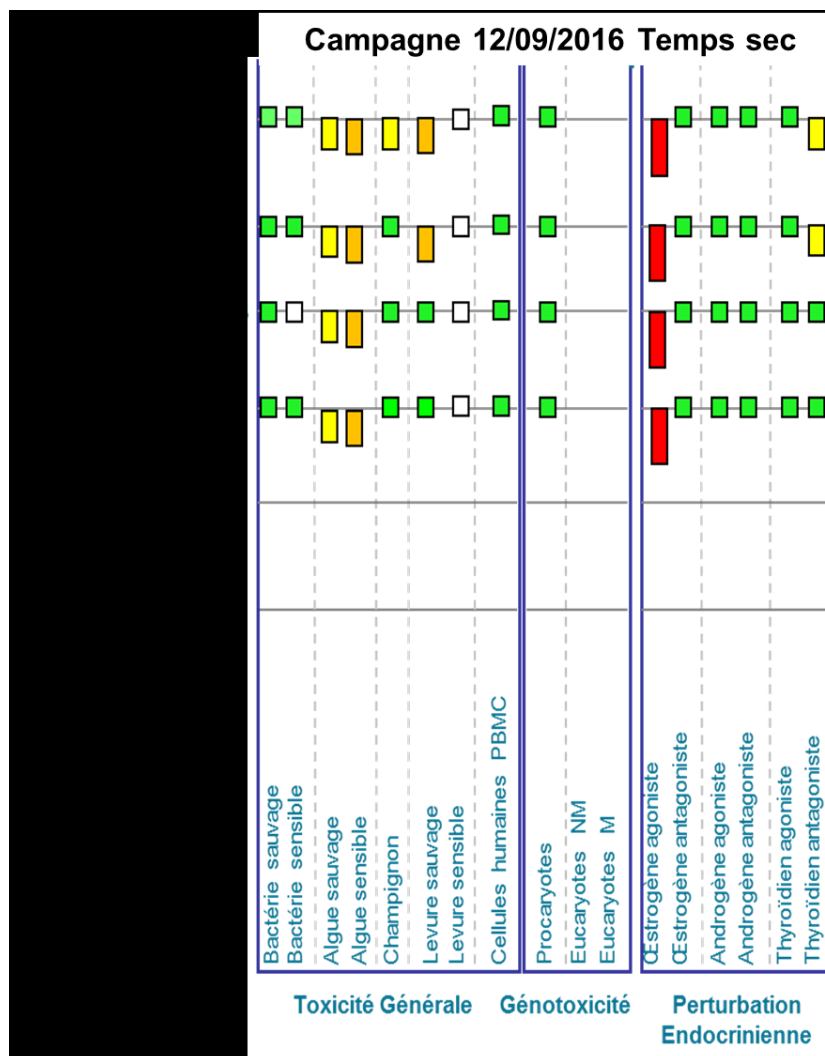


FIGURE 83 : RESULTATS DES BIO-ESSAIS DE LA CAMPAGNE 2 DU 12/09/2016



FIGURE 84: RESULTATS DES BIO-ESSAIS DE LA CAMPAGNE 3 DU 07/12/2016

Les eaux le long de la filière de traitement ont un impact négatif sur les organismes modèles en période de temps sec. En effet, pour les deux campagnes, les eaux de la filière (entrée et sortie mare, sortie filtre, mare naturelle) ont un effet toxique sur les algues sauvages, et cet effet est stable le long de la filière. De plus, les eaux de la mare ont un effet toxique sur les levures, mais cet effet disparaît dans le filtre et dans la mare naturelle. Cette atténuation est aussi observée pour les champignons lors de la campagne 2. Les eaux de la filière de traitement n'ont pas d'effet génotoxique. Lors des deux campagnes, les eaux le long de la filière ont un potentiel de perturbation endocrinienne qui n'est pas atténué. Les eaux ont un impact oestrogénique agoniste fort sur les cellules humaines qui est constant le long de la filière. Les eaux de la campagne 2 ont aussi un impact thyroïdien antagoniste mais seulement dans la mare de sédimentation. Les eaux le long de la filière de traitement ont donc en période de temps sec (70% du temps de fonctionnement) un impact toxique élevé sur le vivant (toxicité sur les algues et les levures, potentiel de perturbation endocrinienne oestrogénique et thyroïdienne). Le système de traitement n'est pas efficace pour limiter certains impacts toxiques (toxicité sur les algues, perturbateur endocrinien oestrogénique).

Ce résultat est en accord avec une étude récente qui a démontré la toxicité des eaux pluviales issues de deux bassins versants lyonnais (Gosset et al., 2017). Les eaux pluviales à l'exutoire d'un bassin de rétention-infiltration (issues d'un grand bassin versant industriel et urbanisé de 185ha) et d'une succession de mare de rétention (issues d'un petit bassin versant agricole et urbain de 11ha) ont été mises en contact avec l'organisme modèle *Ceriodaphnia dubia* et ont provoqué une forte mortalité et une diminution de ses capacités reproductives.

Un screening de 700 micropolluants organiques (spectrométrie de masse à haute résolution) a été réalisé sur les échantillons de la campagne 2. 31 molécules ont été détectées, donc des pesticides (diuron, métabolites d'atrazine) et des substances médicamenteuses (diclofénac, paracétamol). La présence de ces nombreux polluants, en plus des métaux et HAP détectés en temps sec, peut être à l'origine des effets toxiques des eaux le long de la filière. De nombreuses études ont démontré les impacts toxiques sur les organismes vivants du diuron et de l'atrazine (Behrens et al., 2016; Howe et al., 2017; Rodea-Palomares et al., 2015; Velki et al., 2017) et du diclofénac (Lonappan et al., 2016; Praskova et al., 2014).

9.5.2.2.2. Impact en temps de pluie

Les résultats de la campagne 4 sont présentés en Figure 85.

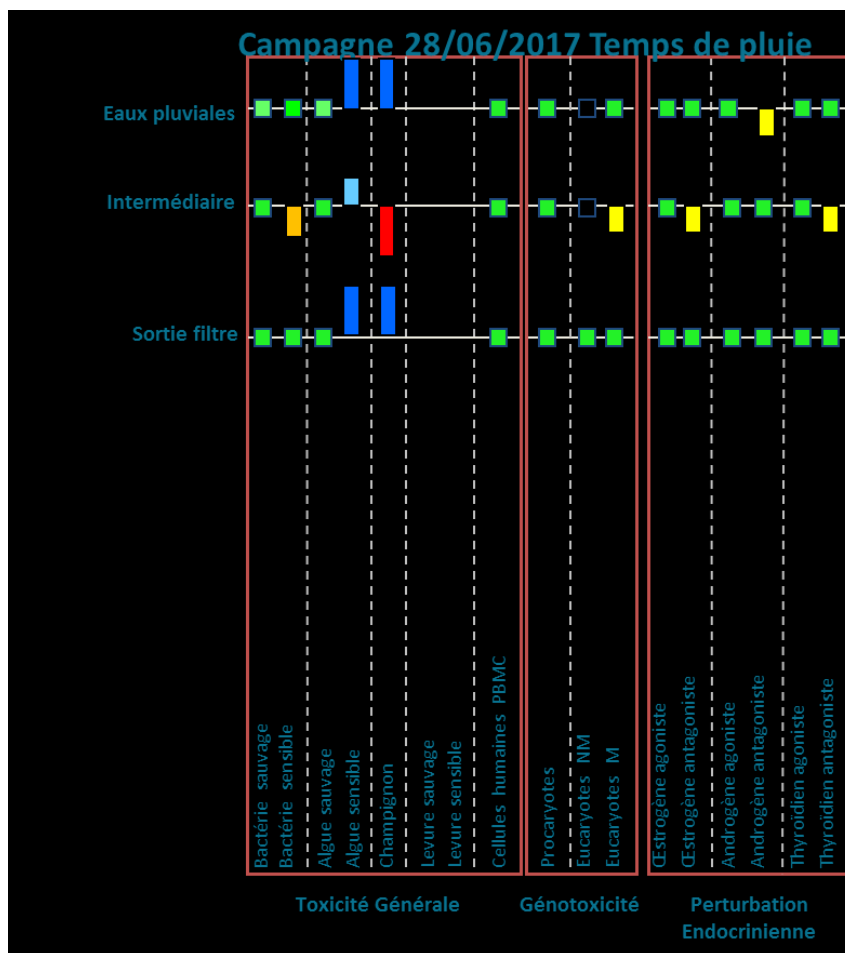


FIGURE 85: RESULTATS DES BIO-ESSAIS DE LA CAMPAGNE 3 DU 28/06/2017

En période de temps de pluie, l'impact des eaux le long de la filière est globalement moindre qu'en temps sec. En effet ; les eaux pluviales en sortie du bassin versant présentent seulement un effet androgène antagoniste et provoquent même une multiplication des champignons et des algues. Les eaux au point intermédiaire (entre la mare et le filtre) présentent les plus forts impacts sur les organismes modèles : elles présentent un impact toxique modéré sur les bactéries et très fort sur les champignons, un effet génotoxique sur les cellules eucaryotes et un effet œstrogène antagoniste sur les cellules humaines. En sortie du filtre, les eaux ne présentent aucun effet toxique. Ce sont ces eaux qui sont rejetées dans le milieu naturel. A l'échelle de l'évènement pluvieux elles ne devraient pas impacter négativement les organismes vivants dans l'Ostwaldergraben.

La différence de l'impact des eaux du système entre les périodes de temps sec et de temps de pluie peut être en partie expliquée par les différences de concentrations en micropolluants dans les eaux stagnantes du système et les eaux au cours d'un évènement pluvieux déversant. Bien que les concentrations en micropolluants n'aient pas été déterminées pour la campagne 4, il a été montré en §9.3 que les concentrations en métaux le long du système sont plus élevées en période de temps sec qu'en temps de pluie. Les effets d'évaporation/évapotranspiration et de relargage des métaux dans la phase liquide en

M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

temps sec et les effets de dilution par les eaux pluviales en entrée du système sont responsables de ces différences de concentrations, et certainement des différences d'impacts sur le vivant.

9.5.2.3. Conclusion

Les trois campagnes de bio-essais ont permis de démontrer une différence d'impact des eaux du système sur le vivant en période de temps sec et en temps de pluie. Les eaux en temps sec sont plus concentrées en micropolluants et provoquent des impacts toxiques et de perturbation endocrinienne le long du système de traitement. En temps de pluie, les eaux pluviales en sortie du bassin versant et en sortie du filtre ne présentent pas d'impact négatif sur le vivant, contrairement aux eaux en sortie de la mare.

9.6. Impact des variations saisonnières sur l'efficacité hydraulique, le fonctionnement physico-chimique et l'occurrence des métaux

Afin d'étudier l'impact des variations saisonnières sur le fonctionnement générale de la filière de traitement, trois ans de suivi des paramètres physico-chimiques dans l'eau de la mare et du filtre, des caractéristiques hydrologiques des évènements pluvieux et des conditions météorologiques sur le bassin versant ont été effectués. De plus, l'occurrence des métaux dans les eaux pluviales et l'efficacité de traitement de la filière ont été déterminées grâce aux 13 campagnes de prélèvement réalisées d'octobre 2015 à juin 2017. Dans ce chapitre, nous allons déterminer si le fonctionnement général et l'efficacité de traitement de la filière sont dépendants des conditions climatiques, et donc des variations saisonnières. Ce travail a fait l'objet d'une publication : *Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). Urban stormwater treatment by combined pond-constructed wetland: seasonality impacts on hydraulic efficiency, physico-chemical behavior and metals occurrence. Article soumis à Science of the Total Environment (STOTEN-D-17-08938).*

Urban stormwater treatment by pond-filter constructed wetland: seasonality impacts on hydraulic efficiency, physico-chemical behavior and metals occurrence

Walaszek M., Bois P., Laurent J., Lenormand E., Wanko A.

ICube, UMR 7357, ENGEES/CNRS/Université de Strasbourg, 2 rue
Boussingault, 67000 Strasbourg, France (corresponding author:
mwalasze@engees.eu)

ABSTRACT

Because of their hydraulic and pollution impacts, urban stormwaters affect the general water bodies' quality. Stormwaters discharges modify the stream water flow and are reported as one of the major source of metals in urban streams. Stormwater Constructed Wetlands (SCWs) are built worldwide to manage stormwaters before their release in hydrosystems. In SCWs, stormwaters are stored, evaporated and sometimes infiltrated. Then, the metals in stormwaters can be settled, filtered and bio-assimilated by microorganisms. Hence the efficiency of SCWs to manage stormwater depends on climatic conditions which change along seasons. This study aims to investigate the seasonality impacts on 5-years-old pond-filter constructed wetland performances. Hydraulic performances, physico-chemical behavior and metal mitigation by the SCW have been evaluated during 3 years of monitoring (2015-2017, 30 months). Only 35% of the total rain events occurred on the studied catchment has caused a discharge in the pond and 17% in the filter. The SCW is mostly supplied in stormwaters in spring and summer and provides peak flow attenuation from 97 to 100% at any season. Physico-chemical variations (temperature, dissolved oxygen, pH, and redox potential in water) are caused by seasonal and dry/wet weather changes. They are greatest in the pond than in the filter, which buffers these variations. The high physico-chemical variations in the pond have probably a deleterious effect on the metal storage in the pond sediments. Finally, hydrologic and physico-chemical conditions (antecedent dry period, pH, redox potential) impact the metals concentrations along the SCW. However, metals removal efficiencies are greater than 97% at any season.

ABBREVIATIONS

BDO5, biological demand of oxygen for 5 days; DOC, dissolved organic carbon; Eh, reduction potential; HRT, hydraulic residence time; Q, water flow; SCW, stormwater constructed wetland; VFCW, vertical flow constructed wetland.

KEY WORDS

Hydraulic efficiency, metal occurrence, physico-chemistry, seasonality, urban stormwater constructed wetland

9.6.1. Introduction

Urban stormwater discharges have numerous impacts on the quality of water bodies. Stormwater discharges increase the stream water flow, which modifies the river morphology by accelerating the bank and the stream bottom erosion. Then suspended solids in stormwater can settle and cause siltation, leading to the stream bogging. These modifications of the river morphology deplete the biocenosis habitats (Krejci, 1989; Rossi et al., 2009). Stormwater discharges also cause a visual pollution by draining and rejecting in river solid wastes like cigarette butts, drink cans, dead leaves, etc. The chemical quality of river water and sediments is deteriorated because of the presence of suspended solids, organic matter (DOC, BDO5), nutrients (nitrogen and phosphorus), mineral (trace metals) and organic (hydrocarbons, pesticides, etc.) micropollutants and microorganisms such as bacteria. To limit these negative impacts, stormwater constructed wetlands (SCWs) are used worldwide to manage stormwater runoffs and treat them before discharge in water bodies. SCWs are engineered systems that are designed and constructed to use natural processes involving wetland vegetation, soils and the associated microbial assemblages to assist in treating wastewater or urban stormwater (Vymazal, 2010). A wide variety of SCWs exist according to the scientific literature (Birch et al., 2004; Bressy, 2010; Carleton et al., 2000; Dechesne, 2002; Gregoire and Clausen, 2011; Lorant, 1992): green roofs, ditches, valleys, blind drains (upstream stormwater management) or ponds, filters, floating treatment wetlands, retention and infiltration basins (downstream stormwater management).

Among the SCW literature, numerous studies focused on their efficiency to reduce discharge volumes in water bodies (Al-Rubaei et al., 2016; Martin and Smoot, 1986; Scholes et al., 1998) and to remove pollutants and/or micropollutants (Bavor et al., 2001; Birch et al., 2004; Bressy et al., 2012; Lee et al., 2006; Mays and Edwards, 2001; Schmitt et al., 2015; Scholes et al., 2005; Yeh et al., 2009). But to our knowledge, few of them considered seasonality (Semadeni-Davies, 2006) and ageing impacts (Al-Rubaei et al., 2016) on these performances and neither approached physico-chemical variations in SCWs. However, because of its design based on natural processes, SCW performances are influenced by the climate and the catchment's hydrology. Wetland hydraulic and pollutants removal performances depend on the discharge flow rate (wetland inflow) and residence time, which depend on storm intensity, runoff volume and prior dry period (Carleton et al., 2001). The SCW available volume determines the fraction of a discharge potentially captured, and therefore made available for treatment, especially during dry periods between storm events. Then, inflow rate should influence pollutant removal by affecting the degree of bottom scouring, associated resuspension of settled solids, and the retention of solids-associated pollutants. Extended dry periods probably affect the vegetation of the SCW and the processes based on evapotranspiration and plant respiration. Besides, the removal efficiency of redox-sensitive compounds like metals depends on the physico-chemical status of the SCW. Soil acidity and SCW substrate oxidation-reduction status (Eh) influence the mobility of toxic trace metals. In

SCW sediments or substrate that are reduced environments, metals are mostly immobilized by forming complex with organic matter. Then, long term oxidation of CW sediments or substrate will result in the release of metals (Reddy and D. Delaune, 2008). Oxidation-reduction status of the CW depends on the biophysical parameters (temperature, microbial and plant root respiration) and hydrological conditions (alternate wet/dry weather). Moreover, depending on whether there is a free-surface flow (pond) or a subsurface flow (filter), the impact of climate on wetland processes should not be the same.

The objective of this study is to evaluate the influence of seasonal variations on a 5-years-old SCW performances which are (i) reducing the stormwater volume and the peak inflow in the river and (ii) catching and storing micropollutants from stormwater. This article proposes an original approach for the evaluation of the SCW's seasonal performances. Hydraulic performances, physico-chemical behavior and metal mitigation by the SCW have been evaluated during 3 years of monitoring (2015-2017, 30 months). The impact of meteorological seasonal variations has been assessed on the catchment hydrology, the hydraulic and the physico-chemical status (Eh, pH, temperature, dissolved oxygen). Then, season's impact on stormwater quality and treatment performances has been investigated for metals occurrence and fate.

9.6.2. Material and methods

9.6.2.1. Study site description

9.6.2.1.1. Catchment area

The experimental site is located in Strasbourg (67, France). The urban and residential catchment area is 27,100 m² (Figure 77). Its soil cover is 44% of low traffic roads, 43% of green areas (garden, field, playground) and 13% of roof (made up with tiles and zinc gutters). The runoff coefficient is 0.33. Stormwater runoff is drained by a separate sewer network and was previously directly discharged in the adjacent urban stream (Ostwaldergraben).

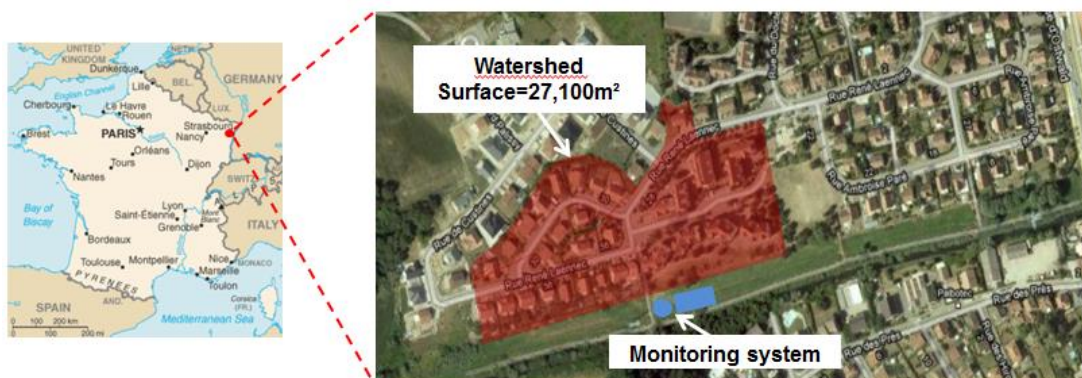


FIGURE 86: STUDY SITE LOCATION IN STRASBOURG (FRANCE)

9.6.2.1.2. Treatment facilities

M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

The SCW design is presented in Figure 87. It was built in 2011 and is made up of a pond (Figure 87 a) followed by a vertical subsurface flow constructed wetland (called thereafter “filter”, Figure 87 b). The pond is fed by runoff events from the watershed. During dry periods, the 28m³ of water in the pond are permanent. The maximum allowed volume during rain periods is 53m³. It is supposed to promote settling. The filter is fed by a floating weir when the water level in the pond is high enough. The water feeding of the SCW is random because of the stochastic nature of rainfall. The pond was not originally planted but has been naturally vegetated by different plant species over the years. The filter is made of three layers (from the top to the bottom): 20cm of fine sand (d=0-4mm, d₁₀= 0.16mm, d₆₀=1.38mm, hence a uniformity coefficient (UC) of 8.62), 25cm of fine gravel (d=4-8mm) and 20 to 30cm of drainage layer (coarse gravel, d=16-22mm). The filter area is 90m² (1% of the watershed active surface). It is designed to receive a 50m³/m²/year hydraulic load. The measured sand hydraulic conductivity of the filter is 2.6.10⁻⁴ m/s. Aerobic processes are promoted thanks to natural ventilation through aerated pipes. The filter is planted with *Phragmites australis*. A permanent water volume (around 28cm water level) is kept at the bottom of the filter to prevent plants hydric stress during extended dry periods.



FIGURE 87 : DESIGN OF THE STORMWATER CONSTRUCTED WETLAND MADE OF (A) A SETTLING POND AND (B) A VERTICAL FLOW CONSTRUCTED WETLAND (FILTER)

9.6.2.1.3. On-site monitoring

Meteorological characteristics of the catchment were determined using an on-site weather station (ADCON, Klosterneuburg, Austria). The weather station recorded air temperature, solar radiation, air humidity and rainfall depth with a one-minute time step.

Water levels were recorded along the constructed wetland by three sensors (inlet: ultrasonic sensor Siemens, Munich, Germany; pond and filter: pressure sensor Endress & Hauser, Reinach, Switzerland; outlet: radar Endress & Hauser, Reinach, Switzerland). Water volumes and inflows were calculated using water mass balance. For both pond and filter, the water mass balance is determined in Équation 9.6-1:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = Q_{inlet} - Q_{outlet} - Q_{evaporation} - Q_{infiltration} - Q_{evapotranspiration} \quad \text{Équation 9.6-1}$$

where $\Delta V / \Delta t$ is the water storage dynamic, Q_{inlet} is the inlet flow rate comprising direct rainfalls and water runoff from the catchment for the pond or water discharge from the floating weir for the filter, Q_{outlet} is the outlet flow rate through the floating weir for the pond or the drainage pipe for the filter and $Q_{evaporation}$, $Q_{infiltration}$ and $Q_{evapotranspiration}$ are respectively the flow rates due to evaporation in the pond, infiltration through the clay layers at the bottom of the pond and the filter and the evapotranspiration in the filter. Volumes variations in the pond were computed with bathymetry and water height measurements. Volumes variations in the filter were computed with bathymetry, porosity and water height measurements. The outlet flowrate in the pond was determined through the calibration of the floating weir. Evaporation was computed with the Rohwer's formula (Rohwer, 1931) and infiltration through the clay layer using the Darcy's law (Brooks and Corey, 1964). Evapotranspiration was measured with a portable CO₂/H₂O gas exchange system LI-6400xt (LI-COR Inc., Lincoln, NE, USA).

Infiltration velocity in the filter were evaluated on site using a double-rings infiltrometer (Knowles and Davies, 2009). Two measurement sessions have been performed in winter 2016 and spring 2017 in two random points of the filter. Infiltration durations ($t_{infiltration}$) in the filter were then calculated using the Équation 9.6-2:

$$t_{infiltration} = \frac{VFCW \text{ top layer depth}}{Infiltration \text{ velocity}} \quad \text{ÉQUATION 9.6-2}$$

where filter top layer depth is the thickness of rings embedment through the sand layer (0.1m).

Physico-chemical parameters were recorded with two multi-parameters probes (YSI incorporated, Yellow Springs, Ohio USA) which allowed continuous measurements with a ten-minutes time step of temperature, pH, conductivity, redox potential and dissolved oxygen in the pond water and at the bottom of the filter (interstitial water).

The locations of the probes are presented in Figure 88.

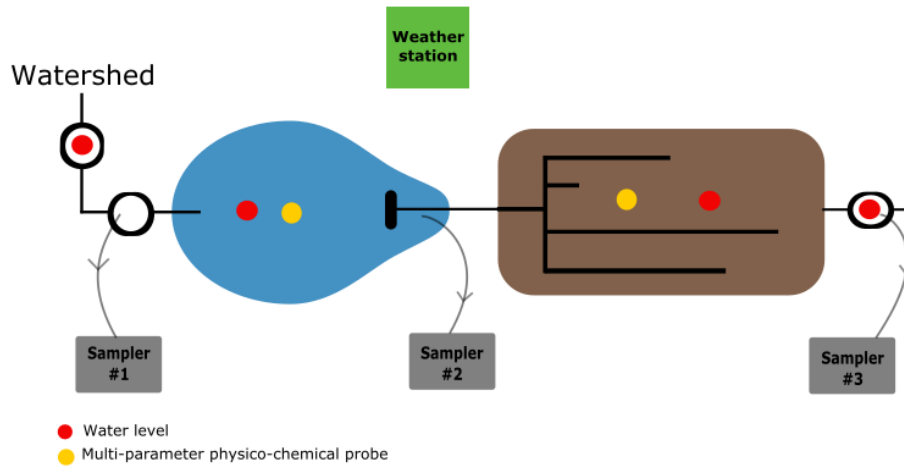


FIGURE 88: ON-SITE MONITORING (TOP VIEW). CLIMATE DATA (AIR TEMPERATURE, HUMIDITY, RAINFALL DEPTH, AND SOLAR RADIATION), WATER LEVELS AND PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS (WATER TEMPERATURE, PH, EH, DISSOLVED OXYGEN) WERE RECORDED DURING 30 MONTHS (2015-2017). METALS CONCENTRATIONS IN STORMWATER (SAMPLER #1), POND OUTLET (SAMPLER #2) AND FILTER OUTLET (SAMPLER #3) WERE MEASURED DURING 13 SAMPLING CAMPAIGNS FROM OCTOBER 2015 TO MAY 2017.

9.6.2.1.4. Metals sampling campaigns

Sampling campaigns were performed during rainfall periods. Water was sampled at three strategic locations (Figure 88) in the system by three automatic refrigerated samplers (Endress & Hauser, Reinach, Switzerland):

- Sampling point #1 in the inlet pipe (untreated stormwater);
- Sampling point #2 in the floating weir between the pond and the filter (settled water);
- Sampling point #3 at the outlet of the filter (settled and filtered water).

Water was regularly sampled during a defined period. For sampling point #1 and #2, 200mL of water were sampled every 3min during 6 hours. For sampling point #3, 200mL of water was sampled every hour during 5 days due to the filter hydraulic residence time. Finally 24 one-liter samples of water are sampled at each point. A composite sample was then created according to the rain event and the catchment hydrological response. More details about water sampling strategies are given in Schmitt et al. (2015). Metal (Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cobalt (Co), Copper (Cu), Nickel (Ni), Lead (Pb), Zinc (Zn)) concentrations were determined in raw samples. Metals were analyzed with an ICP/AES (NF EN ISO 11885).

The removal efficiency (RE) of a given compound was evaluated for the pond and the filter using Équation 9.6-3:

$$\begin{aligned} \text{Removal efficiency (\%)} & \qquad \qquad \qquad \text{ÉQUATION 9.6-3} \\ & = \frac{[X]_{inlet} \times V_{inlet} - [X]_{outlet} \times V_{outlet}}{[X]_{inlet} \times V_{inlet}} \times 100 \end{aligned}$$

where $[X]_{\text{inlet}}$ and $[X]_{\text{outlet}}$ are respectively the concentrations of the metal X at the inlet and the outlet of the pond or the filter and V_{inlet} and V_{outlet} are respectively the volume runoff at the inlet and the outlet of the pond or the filter. Removal efficiencies are calculated according the rules set by Choubert et al. (2011a): (i) if both inlet and outlet concentrations are below 10 times the limit of quantification (LOQ) the removal efficiency is not calculable (analytical error above 50%) and if the inlet or outlet concentration is below the limit of quantification (LOQ) half of the LOQ is used for the removal efficiency calculation

9.6.2.1.5. Statistical analyses

Statistical analyses were performed using the open source R software (R Core Team (2016). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>). The data are not normally distributed so non-parametric tests are used. Concentrations below the LOQ are replaced by half of the LOQ. A Wilcoxon rank test was run to determine any significant difference between pond, filter and output volumes, peak inflows and metals concentrations. In order to determine the seasonal influence on metal concentration occurrence, a Principal Component Analysis (PCA) followed by an Hierarchical Ascendant Classification (HAC) were performed and Spearman correlation coefficients (significant correlation if $p\text{-value} < 0.01$) were computed with the hydrological characteristics of the sampled rainfalls (dry period, rain depth), the meteorological parameters (light intensity, air temperature), the physico-chemical parameters (pH, Eh) and the metals concentrations along the SCW.

9.6.3. Results and discussion

9.6.3.1. Meteorological seasonal variability

The variability of air temperature, rain depth, solar radiation and air humidity in the studied catchment is presented in Figure 89. All meteorological parameters are significantly different along the seasons (Wilcoxon rank test, $p\text{-value} < 0.05$) except the solar radiation in autumn and winter, and the rain depth in autumn and summer. Summer is naturally the season with the highest solar radiation (summer min-max [mean] solar radiation: 0.3-857 [63]w/m²) and hence the warmest season (summer temperature: 11-38 [18]°C). Then, spring is the rainiest season (spring rain depth: 0.2-9.4 [0.4]mm) and of course winter the coolest (winter temperature: -5-18 [5]°C). The seasonal variations of the meteorological parameters can cause a seasonal functioning of the SCW. In summer, high temperatures could improve the hydraulic efficiency of the SCW by increasing evapotranspiration. In spring, high storm events could increase the water volumes input in the system and the metal loads. Thereafter, because of their similar temperature and solar radiation, hydraulic results in spring and summer will be presented together with the label “warm season” while autumn and winter will be called “cold seasons”.

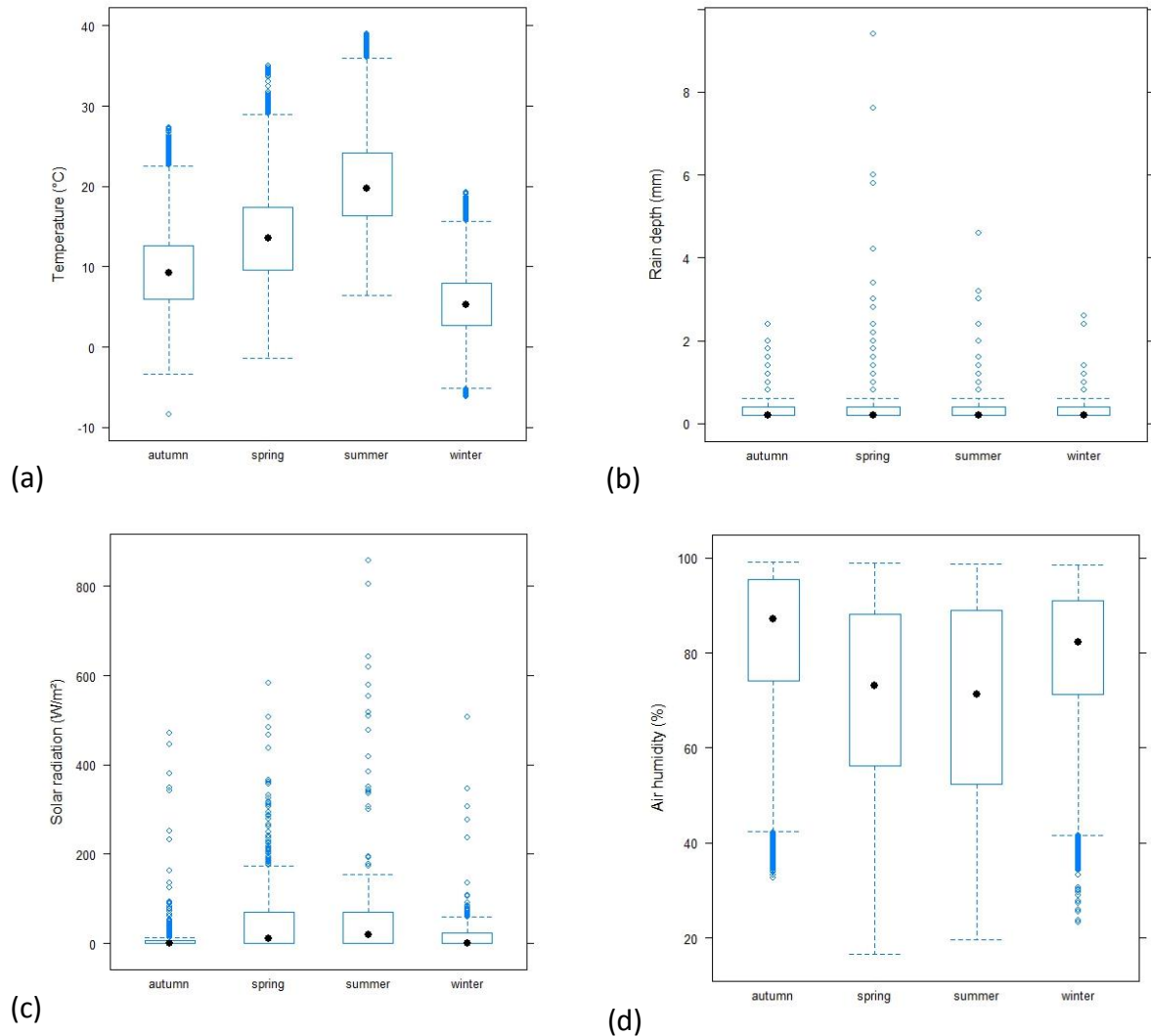


FIGURE 89 : BOXPLOTS OF METEOROLOGICAL PARAMETERS: (A) TEMPERATURE, (B) RAIN DEPTH, (C) SOLAR RADIATION AND (D) AIR HUMIDITY ALONG THE SEASONS (AUTUMN, SPRING, SUMMER, WINTER) FOR THREE YEARS OF MONITORING (2015 TO 2017)

9.6.3.2. Seasonal variations vs wetland system hydraulic performances

9.6.3.2.1. Catchment hydrology and wetlands hydraulic response

The hydrology of the studied catchment and the hydraulic characteristics of the SCW along the seasons are presented in Table 67. The hydrological parameters of the catchment (dry period, mean intensity, rain duration) are significantly different between the seasons (Wilcoxon rank test, p -value <0.05). Summer storm events are characterized by a low duration (mean duration: 12min) and a high mean intensity (mean intensity: 0.004mm/h) while spring presents the greatest dry period (mean dry period: 2.5 days). The most intense storm events occur in spring and summer (respectively 0.03 and 0.04mm/h) and thus cause the biggest stormwater volumes in the pond (respectively 15.2 and 14.9m³). Then, smallest Hydraulic Residence Times (HRT) in the pond occur in spring and summer, when stormwater volumes are big enough to quickly increase the water level in the pond and lead to a

discharge in the filter. In the filter, lowest infiltration duration occurs during warm weather. According to Platzer and Mauch (1997), higher temperatures result in higher biological activity and quicker degradation of the organic matter filling the filter pores. Then, not surprisingly, the maximum of *Phragmites australis* evapotranspiration occurs in summer (mean evapotranspiration in summer: $4.9 \pm 2.3 \text{ m}^3/\text{day}$). Therefore, significant difference of hydraulic performances has been found only between winter and spring.

TABLE 67 : HYDROLOGY OF THE CATCHMENT AND HYDRAULIC CHARACTERISTICS OF THE STORMWATER CONSTRUCTED WETLAND ALONG SEASONS FROM 2015 TO 2017 (MEAN VALUES \pm STANDARD DEVIATION).

	Autumn	Winter	Spring	Summer
Hydrology				
Antecedent dry period (day)	0.8 \pm 0.5	1.4 \pm 0.9	2.5 \pm 3.4	0.3 \pm 0.1
Mean intensity (m/h)	0.001 \pm 0.001	0.001 \pm 5.10 ⁻⁴	0.003 \pm 9.10 ⁻⁴	0.004 \pm 0.001
Duration (min)	54 \pm 28	46 \pm 15	38 \pm 11	12 \pm 11
Hydraulic				
Pond hydraulic load (m^3/m^2)	0.3 \pm 0.06	0.13 \pm 0.035	0.3 \pm 0.1	0.3 \pm 0.2
Filter hydraulic load (m^3/m^2)	0.002 \pm 7.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴ \pm 3.10 ⁻⁴	0.001 \pm 7.10 ⁻⁴	0.002 \pm 0.001
Pond evaporation (m^3/j)	0.02 \pm 0.013	0.009 \pm 0.13	0.008 \pm 0.13	0.04 \pm 0.03
Filter evapotranspiration (m^3/j)	1.6 \pm 1.3	0	0.1 \pm 1.4	4.9 \pm 2.3
Inflow pond volume (m^3)	12.6 \pm 3	6.5 \pm 1.7	15.2 \pm 6.8	14.9 \pm 8.3
Inflow filter volume (m^3)	0.18 \pm 0.06	0.081 \pm 0.027	0.09 \pm 0.063	0.18 \pm 0.09
Pond hydraulic residence time (min)	38 \pm 31	25 \pm 11	16 \pm 7	16 \pm 12
Filter top layer infiltration duration (min)	97.2	97.2	66.7	66.7

Water feeding of the SCW depends on the catchment hydrology and the system design. During three years of monitoring, 295 storm events have occurred on the studied catchment (32% in winter, 32 % in spring, 18% in summer, and 18% in autumn). Among them, only 35% have caused a discharge in the pond and 17% in the filter. The fact that 62% of storm events don't discharge in the SCW can be explained by the sizing of the sewage network and the degree of urbanization (43% of green areas, see §9.6.2.1.1). Green areas promote stormwater infiltration (runoff coefficient: 0.15) contrary to impervious urban surfaces as roof (runoff coefficient: 0.9) or roads (runoff coefficient: 0.8) (Shuster et al., 2005). Then, the calibration of the floating weir determines the discharge frequency in the filter. Only 17% of the storm events have been important enough to increase the pond water level up to the discharge level. The pond and the filter were mostly fed in spring (16% of the overall storm events discharge in the pond, 7% in the filter), when the storm water volumes are the most important (Table 67).

9.6.3.2.2. Reduced volumes and peak flow attenuation

The results for 28 storm events among the 269 available are showed. In fact, the calculation of reduced volumes and peak flows was often difficult because (i) the pond can receive new M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

stormwater runoff before the recovery of the system from the previous discharge (due to short antecedent dry period) and (ii) the filter can receive water from the upwelling of the stream. The reduced volumes (outlet volume / inlet volume) and peak flows attenuation (outflow rate/inflow rate) from catchment to pond and from pond to filter are presented in Figure 91.

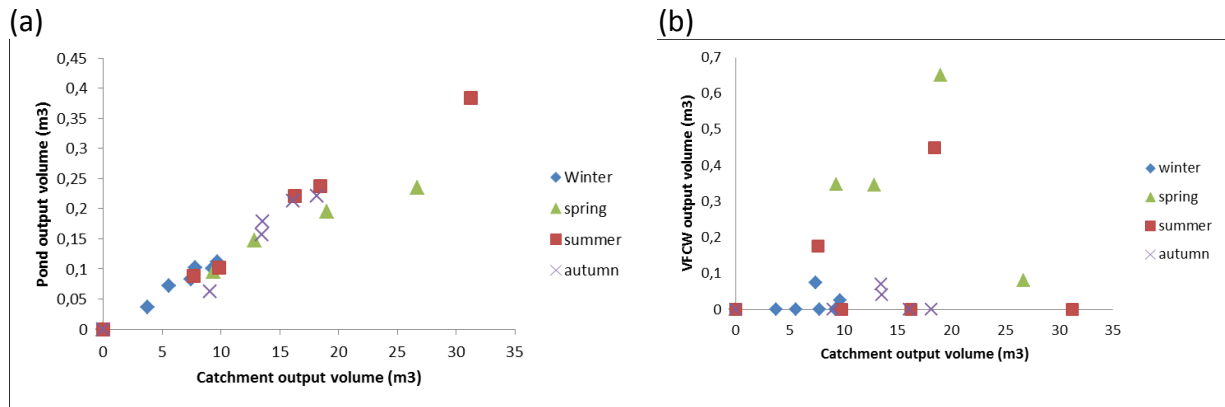


FIGURE 90 : PLOTS SHOWING (A) CATCHMENT OUTPUT VOLUME VS POND OUTPUT VOLUME AND (B) CATCHMENT OUTPUT VOLUME VS FILTER OUTPUT VOLUME ALONG THE SEASONS (BLUE=WINTER, GREEN=SPRING, RED=SUMMER, PURPLE=AUTUMN)

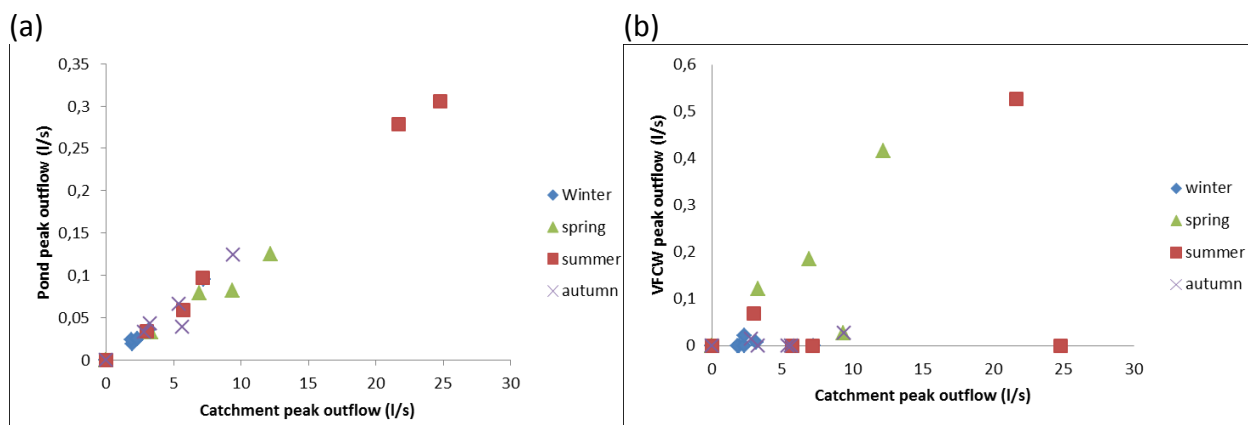


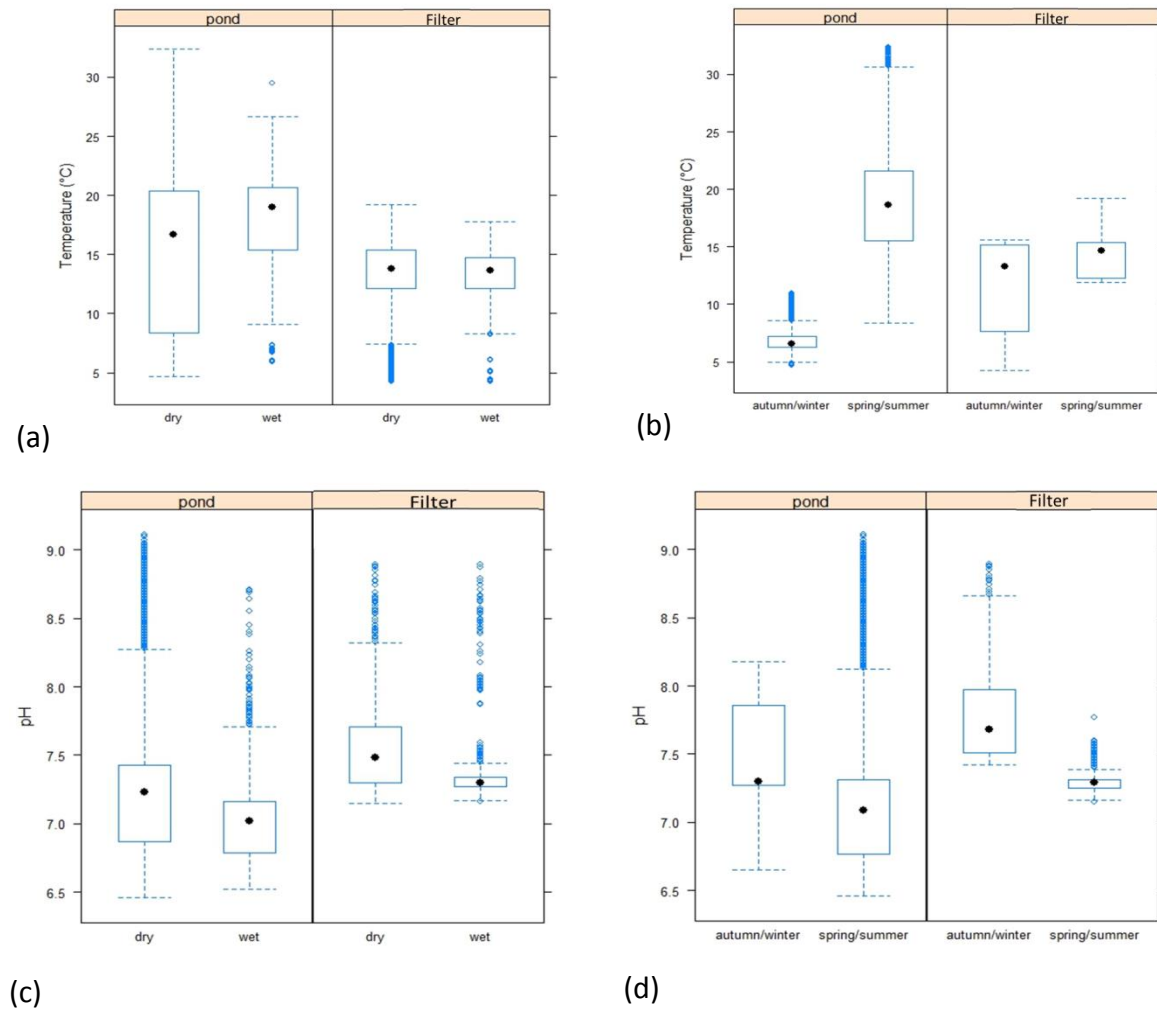
FIGURE 91 : PLOTS SHOWING (A) CATCHMENT PEAK OUTFLOW VS POND PEAK OUTFLOW AND (B) CATCHMENT PEAK OUTFLOW VS FILTER PEAK OUTFLOW ALONG THE SEASONS (BLUE=WINTER, GREEN=SPRING, RED=SUMMER, PURPLE=AUTUMN)

Volumes and peak flows at the outlet of the pond and the filter are significantly lower than the catchment discharges peak flow (Wilcoxon rank test, p -value <0.05). The peak flow attenuation varied from 97 to 100% at any season. Volumes and peak inflows at the outlet of the filter are submitted to large variations: they can be equal to zero at any season and can be at the same range than at the inlet of the filter in summer and spring. This difference can be explained by the greater stormwater volumes (for summer and spring) at the inlet of the system compared to the limited filter storage volume. Thus the peak flow attenuation is mainly provided by the pond. In their study, Al-Rubaei et al. (2017) found also that a 2-years monitored combined pond/wetland provided an efficient peak flow reduction because of

the pond below 700 L/s and because of the pond/wetland for higher flow rates. In comparison with our system, the peak flow attenuations were low (41 to 95%).

9.6.3.3. Seasonal variations vs. physico-chemical behavior

Physico-chemical parameters in water (temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen and redox potential) are presented in Figure 92 along the SCW (pond/filter), for wet and dry periods and for cold (autumn/winter) and warm (spring/summer) seasons (see §9.6.3.1). All parameters are significantly different between i) the pond and the filter, ii) dry and wet weather and iii) cold and warm seasons (Wilcoxon rank sum test, p -value<0.05).



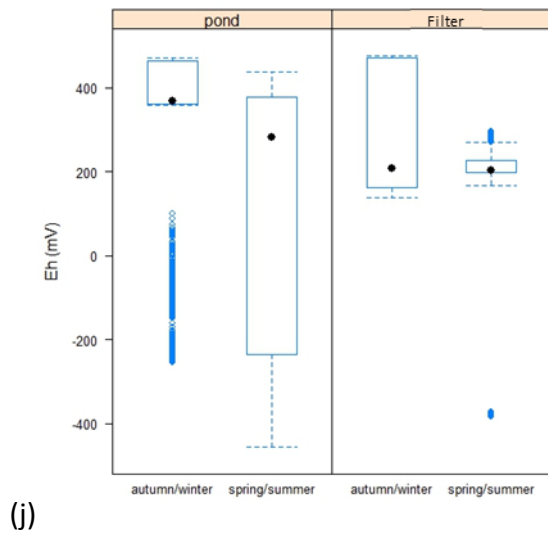
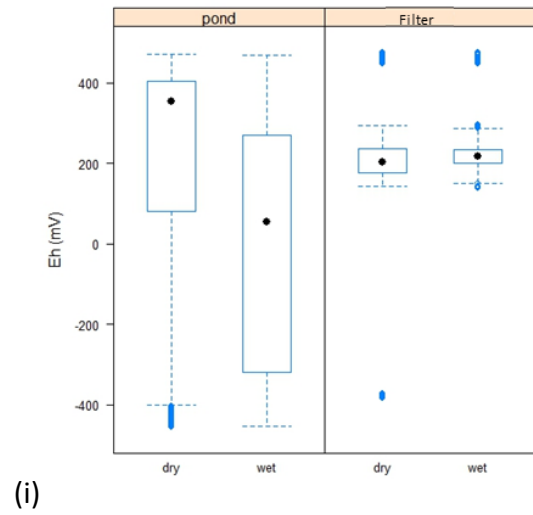
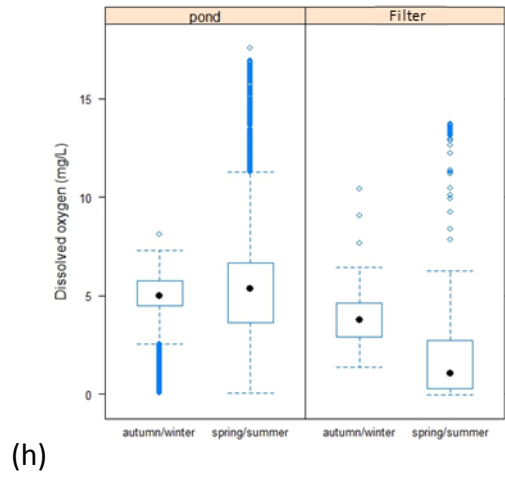
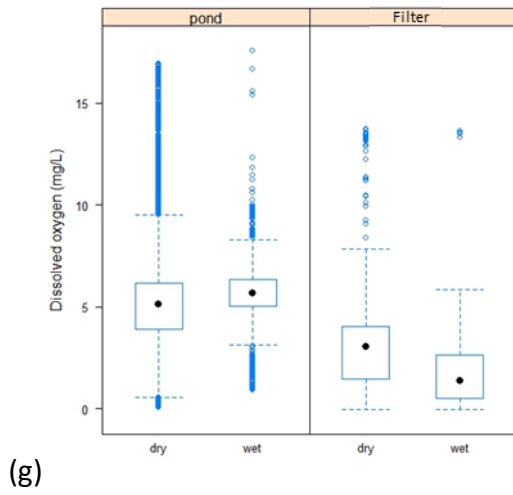
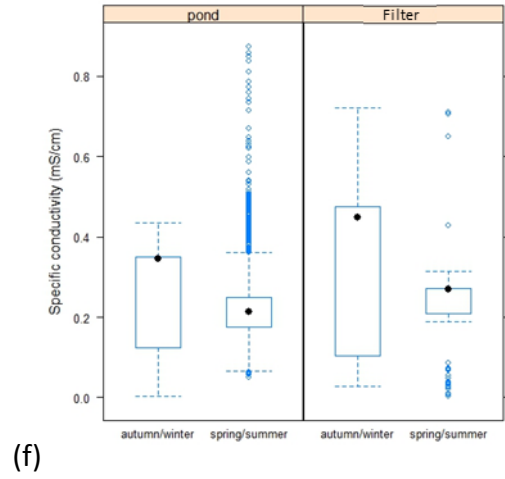
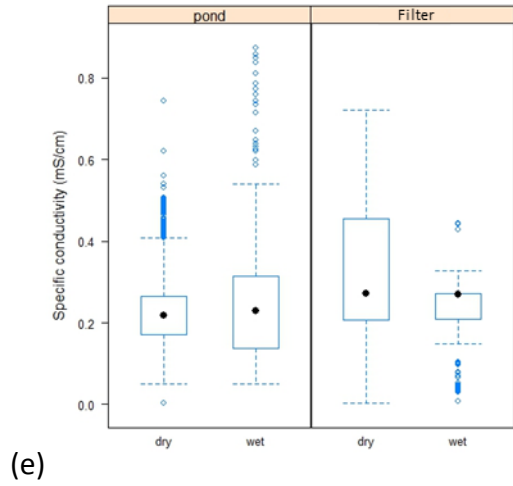


FIGURE 92: BOXPLOTS OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS DURING DRY AND WET PERIODS AND ALONG THE SEASONS (AUTUMN/SPRING, SUMMER/WINTER) FOR THREE YEARS OF MONITORING (2015 TO 2017) IN THE SCW WATER (POND/FILTER). THE REDOX POTENTIAL IS LABELLED EH.

The temperatures in the pond present larger variations during dry weather (5 to 35°C) than during wet weather (10 to 27°C). It can be explained by the duration of the dry periods compared to the wet ones: the SCW works 70% of the time during dry weather. In the filter, there is no weather impact on internal temperatures (7 to 19°C). Yet seasons have a significant impact on the pond temperatures: cold seasons (autumn/winter mean temperature: 8 °C) present lowest water temperatures than warm seasons (summer/winter mean temperature: 20°C). This difference between seasons is not observable in the filter where the solid substrates play the role of buffer against the climatic fluctuations (autumn/winter mean temperature: 12°C, summer/winter mean temperature: 14°C).

The *pH* values in the pond are from acidic to alkaline (6-9) while pH values are neutral to alkaline in the filter (7-9). The pH value is partly due to carbonates, carbon dioxide and hydrogen carbonates concentrations in the water. The biological processes in the pond impact directly the pond pH: the photosynthesis increases the CO₂ concentration, while the respiration decreases it. Acidic conditions are unfavorable for the metals storage in the sediments pond and cause probably a metal release from sediments to water phase (Reddy and D. Delaune, 2008). Mean values of pH along the SCW are stable over time (mean pH values in the pond and the filter: from 7 to 7.7).

Conductivity values are slightly higher in the filter than in the pond. Then, there is no significant difference between dry and wet weather in the pond and the filter (mean conductivity values: from 0.20 to 0.30mS/cm). This result is surprising because previous study Hannouche et al. (2011) shows that the incoming water of a storm event causes a decrease of the conductivity. In our case, the incoming stormwater and the pond water are in the same range of conductivity.

Dissolved oxygen concentrations are similar in the entire system along the seasons, except for the pond during spring and summer. The vegetation in the pond is in part responsible for its oxygenation, which is greater during the vegetation growth in spring/summer.

The *redox potential* presents the greatest variations in the pond. The pond is under reduced and oxidized conditions while the filter is strictly oxidized. In the pond, redox potential values are higher during dry weather (mean redox potential: 196mV) than during wet weather (mean redox potential: 4mV). These redox changes in the pond depend on the inflow of fresh stormwater rich in oxygen and other electron acceptors (nitrate, manganese, sulfate, carbon dioxide), or in organic matter (electron donor), the temperature and the pH (Reddy and D. Delaune, 2008; Roudier, 2005). Then, redox potential values are higher during cold seasons than warm seasons in both pond and filter. This observation stands against

Stefanakis and Tsihrintzis (2012) results which show that highest values of redox potential occurs during spring and summer in a waste water constructed wetland pilot, because of plant growth and increased evapotranspiration. So physico-chemical variations according to weather (dry/wet) and seasonal changes are greatest in the pond than in the filter, which seems logical. The pond is characterized by a free surface water flow, whereas the filter is characterized by a subsurface water flow. The water of the pond is then directly exposed to meteorological variations while the substrate of the filter buffers these variations. The high physico-chemical variations in the pond have probably a deleterious effect on the metal storage in the pond sediments. According to Reddy and D. Delaune (2008), acidic pH induce the release of metals bound to carbonates, oxides and hydroxides in the pond sediment. Then, sediments becoming reducing or acidic will cause also the release of metals bound by iron and manganese oxides, and sediments becoming oxidized will release metals from the oxidation of sulfides-metals complexes in sulfates.

9.6.3.4. Seasonal variations vs metal occurrence

9.6.3.4.1. Zinc predominance in stormwater

13 sampling campaigns have been performed from October 2015 to May 2017: seven during autumn/winter and six during spring/summer. Their characteristics are presented in Table 68. Hydrological parameters varied strongly across the sampled rainfalls: dry periods lasted from 5 hours to 10 days (mean: 4 days) and rain durations varied from 15min to 22 hours (mean: 8 hours). Return periods were between 2-4 weeks to 3-6 months. During these two years of monitoring we sampled all types of rainfall.

TABLE 68: CHARACTERISTICS OF SAMPLED RAINFALLS FROM OCTOBER 2015 TO JUNE 2017

	Date	Dry period (day)	Duration (hour)	Maximum intensity for 15min (mm/h)	Depth (mm)	Return period	Season
e1	10/04/2015	10.1	4.5	4	6.2	3 to 6 months	Autumn/winter
e2	12/09/2015	7.7	3.3	4.8	5	3 to 6 months	Autumn/winter
e3	2/23/2016	2.9	5.3	2.4	8	3 to 6 months	Autumn/winter
e4	3/25/2016	1.6	10.3	1.6	2.8	1.5 to 3 months	Autumn/winter
e5	10/21/2016	2.5	0.3	0.8	0.2	2 weeks to 1 month	Autumn/winter
e6	2/28/2017	0.2	0.5	3.2	1	1.5 to 3 months	Autumn/winter
e7	3/21/2017	3.1	17.0	1.6	11	6 months to 1.5 year	Autumn/winter
e8	4/26/2016	1.4	4.8	0.8	2.4	1.5 to 3 months	Spring/summer
e9	5/23/2016	3.8	21.8	2.4	11	1.5 to 3 months	Spring/summer
e10	4/26/2017	6.4	10.8	0.8	4.6	1.5 to 3 months	Spring/summer
e11	05/04/2017	2.6	6.5	3.2	3.8	1.5 to 3 months	Spring/summer
e12	5/13/2017	1.6	4.3	20.8	13.2	1.5 year to 2 years	Spring/summer
e13	06/03/2017	2.6	19	5.6	16.4	3 to 6 months	Spring/summer

Concentrations of metals in stormwater (catchment exit) and along the constructed wetland (pond outlet and filter outlet) are presented in Table 70. Among the seven monitored metals in stormwater, five are found (Cu, Cr, Co, Pb and Zn) and two never detected (Ni, Cd). The most detected metal is zinc: its concentration range from 110 to 360 $\mu\text{g/L}$ (mean = 180 \pm 50 $\mu\text{g/L}$). These high Zn amounts can be explained by the presence of numerous gutters made up of zinc in the watershed. Göbel et al. (2007) show that runoff on roofs with zinc gutters are five times more concentrated in Zn than runoff on roofs without zinc gutters. A concentration peak (360 $\mu\text{g/L}$) was observed on 03/25/2016, which corresponds to a high rainfall duration event (10 hours). Cu and Pb are also present in stormwater to a lesser extent. Their concentrations ranged between 4.11 and 9.70 $\mu\text{g/L}$ for Cu (mean = 6.44 \pm 2.36 $\mu\text{g/L}$) and 1.95 and 4.15 $\mu\text{g/L}$ for Pb (mean = 3.11 \pm 1.20 $\mu\text{g/L}$). Cr and Co are less present in stormwater. Cr is detected five times at low concentrations from 0.54 to 5 $\mu\text{g/L}$ (mean=0.67 \pm 0.18 $\mu\text{g/L}$) and Co once at 0.22 $\mu\text{g/L}$. All detected metals are mostly bound to the particulate fraction (Cr: 80%, Co: 100%, Cu: 100%, Pb: 85%), except Zn which is mainly present in the dissolved fraction. Indeed, 75% of the zinc total concentration is found in the dissolved phase. These results are in accordance with many studies showing that Cr, Co, Cu and Pb are mainly particle-bound (Gromaire-Mertz et al., 1999; Zgheib et al., 2011; Schmitt et al., 2015). There is no overall trend for Zn. Gromaire-Mertz et al. (1999) found 48% of dissolved Zinc, Lamprea and Ruban (2011) 97% and Zgheib et al. (2011) only 12%. These concentrations are compared with the results of Lamprea and Ruban (2011) who analyzed stormwater of a residential watershed in Nantes, France (area: 310,000 m², runoff coefficient: 0.49). They found six metals in variable concentrations (mean concentrations for Zn: 146 $\mu\text{g/l}$, Pb: 21 $\mu\text{g/l}$, Cu: 31 $\mu\text{g/l}$, Cr: 7.5 $\mu\text{g/l}$, Ni: 5 $\mu\text{g/l}$, Cd: 0.70 $\mu\text{g/l}$). Zn total concentrations of our study (mean concentrations for Zn: 180 $\mu\text{g/l}$) and Lamprea and Ruban (2011) are in the same range.

9.6.3.4.2. Metal removal efficiency in the global system

Removal efficiencies (RE) of the SCW and of each compartment (pond and filter) are presented in Table 68 in term of mass.

TABLE 69 : REMOVAL EFFICIENCY (RE) OF THE SCW, THE POND AND THE FILTER TO REMOVE DISSOLVED (D), PARTICULATE (P) METALS AND PAHS (MINIMUM – MAXIMUM [AVERAGE]) (ND: NUMBER OF DETECTION; *: RE NOT CALCULABLE BECAUSE OF A NULL OUTPUT VOLUME)

Micropollutants	Pond RE (%)	Filter RE (%)	SCW RE (%)	ND
	Mass	Mass	Mass	
Chromium-D	87	100	100	1
Chromium-P	-67-100 [44]	97	94-100 [97]	3
Cobalt-D	100	*	100	2
Cobalt-P	58-100 [86]	93	97-100 [98]	3
Copper-D	59	99	100	1
Copper-P	48-100[83]	99	100	3
Lead-D	75-100 [90]	94-100 [99]	100	11
Lead-P	63-100 [88]	91-100 [98]	100	12
Zinc-D	100	*	100	1
Zinc-P	100	*	100	1

Removal efficiencies of the overall SCW are in average greater than 97% for all metals. At the scale event, removal efficiencies in the pond can be low (minimum RE for particulate Co: 58%, particulate Cu: 48%), even negative (particulate Cr: -67%). Metals, which are mainly in the particulate fraction, are bound to settled solids in the pond. Metals and suspended solids concentrations are correlated in the SCW (Spearman rank test, $r^2=0.69$, $p<0.05$). The incoming flow in the pond during a rainy event causes the resuspension of these solids and the associated metals. Also metals in the particulate fraction are mainly caught by the filter (removal efficiencies in the filter from 91% for particulate Pb to 100% for dissolved Cr). Thus the pond can be a source of particulate metals for stormwaters but in any case the particulate metals are caught by the filter.

9.6.3.4.3. Seasonal impact on metals occurrence: random or significant trend

Except for Zn and Cr, all dissolved and particulate metals are detected only during spring/summer sampling campaigns (Table 70). A Principal Component Analysis (PCA) followed by a Hierarchical Ascendant Classification (HAC) has been performed on the dataset. The results of the HAC are presented in Table 71.

TABLE 70 : CONCENTRATIONS IN $\mu\text{G/L}$ OF METALS (CR, CO, CU, PB, ZN) IN STORMWATER (1), POND OUTLET (2) AND FILTER (3) FOR 13 SAMPLING SESSIONS FROM 2015 TO 2017 DURING AUTUMN/WINTER AND SPRING/SUMMER SEASONS (LD: LIMIT OF DETECTION).

		Zn ($\mu\text{g/L}$)			Pb ($\mu\text{g/L}$)			Cu ($\mu\text{g/L}$)			Cr ($\mu\text{g/L}$)			Co ($\mu\text{g/L}$)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
autumn/winter (N=7)	10/04/2015 (e1)	13 0	14 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD
	12/09/2015 (e2)	16 0	16 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD
	2/23/2016 (e3)	11 0	12 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD
	3/25/2016 (e4)	36 0	18 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	5	5	5	LD	LD	LD
	10/21/2016 (e5)	15 0	11 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD
	2/28/2017 (e6)	17 0	11 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD
	3/21/2017 (e7)	20 0	16 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD
Number of detection		7/7	7/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	0/7	1/7	1/7	1/7	0/7	0/7	0/7
spring/summer (N=6)	4/26/2016 (e8)	28 1	19 7	LD	2.2	3.8 3	LD	4.1 1	4.5 1	LD	0.5 4	0.6 3	LD	0.2 2	0.3 9	LD
	5/23/2016 (e9)	18 0	13 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD	LD
	4/26/2017 (e10)	24 0	10 0	LD	LD	LD	LD	LD	LD	1.4 1	LD	LD	LD	LD	LD	0.3 1
	5/04/2017 (e11)	23 4	10 1	5.9	1.9 5	1.7 5	LD	6.2 5	2.7 8	2.2 5	0.5 7	LD	LD	LD	LD	0.2 2
	5/13/2017 (e12)	15 0	11 9	LD	4.1 5	5.3 3	LD	5.7 5	5.9 8	3.0 3	0.9 3	1.0 3	LD	LD	LD	LD
	6/03/2016 (e13)	15 7	14 2	LD	4.1 5	6.7 3	LD	9.7 5	11. 5	LD	0.6 2	0.7 3	LD	LD	0.2 9	LD
Number of detection		6/6	6/6	6/6	4/6	4/6	0/6	4/6	4/6	3/6	4/6	3/6	0/6	6/6	6/6	1/6

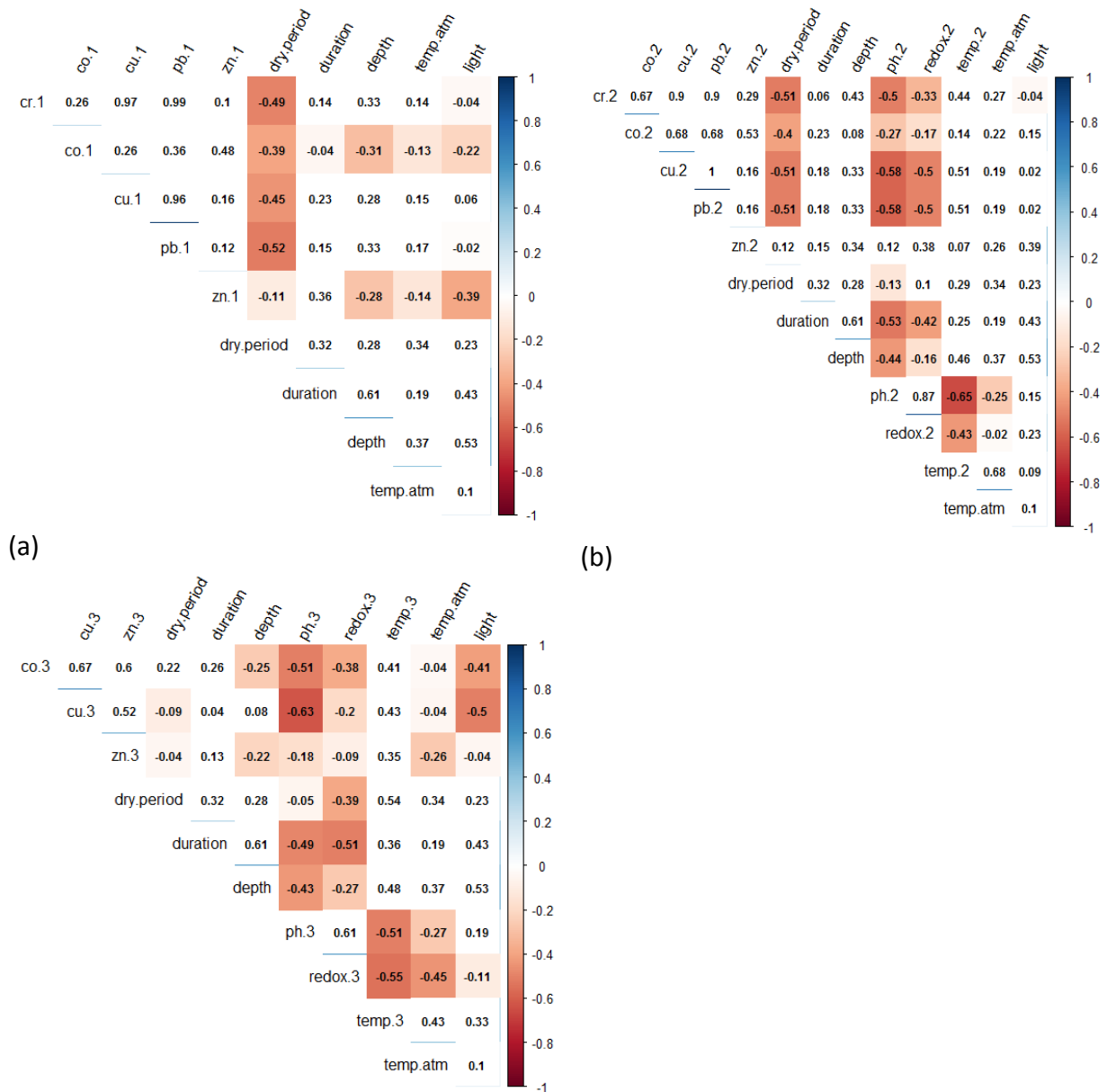
TABLE 71 : DESCRIPTION OF THE FIVE CLUSTERS DETERMINED BY AN ACP FOLLOWED BY AN HAC ON THE SAMPLING STORM EVENTS, THEIR PARAMETERS CHARACTERISTICS (NUMBER OF EVENT, SEASON, METAL CONCENTRATIONS IN STORMWATER (1), POND OUTLET (2) AND FILTER OUTLET (3), STORM EVENT HYDROLOGY, CLIMATIC CONDITIONS AND PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS IN STORMWATER) IN THE CLUSTER (“CATEGORY”) AND REGARDING THE OVERALL DATASET (“OVERALL”).

Cluster	Number of event	Season	Parameter	Mean in category	Overall mean	Standard deviation in category	Overall standard deviation	p.value
#1	1 (e4)	1 autumn/winter	cr.1	5	0.74	0.00	1.25	0.0006
			cr.2	5	0.74	0.00	1.25	0.0007
			cr.3	5	0.62	0.00	1.26	0.0005
			zn.1	360	194	0.00	66.33	0.01
#2	7 (e1, e2, e3, e5, e6, e7, e9)	6 autumn/winter	ph.2	7.66	7.32	0.37	0.52	0.01
			1 spring/summer	redox.2	400.43	276.50	54.86	216.94
		cu.3		<LOQ	0.75	0.00	0.92	0.03
		cr.2		<LOQ	0.39	0.00	0.25	0.03
		cu.2		<LOQ	2.23	0.00	3.38	0.02
		pb.2	<LOQ	1.64	0.00	2.23	0.01	
#3	1 (e8)	1 spring/summer	cr.1	<LOQ	0.39	0.00	0.22	0.01
			pb.1	<LOQ	1.20	0.00	1.48	0.01
			cu.1	0.10	2.21	0.00	3.21	0.01
			co.1	0.22	0.11	0.00	0.03	0.001
			co.2	0.39	0.14	0.00	0.09	0.01
			zn.2	197.00	132.42	0.00	27.73	0.02
			zn.1	281.00	180.17	0.00	47.74	0.03
#4	2 (e10, e11)	2 spring/summer	co.3	0.27	0.13	0.05	0.06	0.001
			zn.3	4.20	2.78	1.70	0.94	0.03
			redox.2	-102.50	276.50	247.50	216.94	0.01
#5	2 (e12, e13)	2 spring/summer	pb.1	4.15	1.20	0.00	1.48	0.001
			pb.2	6.03	1.64	0.70	2.23	0.001
			cr.2	0.88	0.39	0.15	0.25	0.001
			cu.2	8.74	2.23	2.76	3.38	0.001
			cr.1	0.78	0.39	0.16	0.22	0.01
			cu.1	7.70	2.21	2.00	3.21	0.01
			depth	14.80	6.90	1.60	4.86	0.02

Sampling sessions are split in five clusters (Table 71). The cluster #1 is made of one sampling campaign (e1) which occurred in autumn/winter and is characterized by high concentrations of Cr in all the SCW (>0.62µg/l) and of Zn in stormwater (360µg/l). The cluster #2 is made of seven sampling campaigns (e1, e2, e3, e5, e6, e7, e9), all occurring in autumn/winter except e9. This cluster is the biggest cluster and is characterized by metals concentrations in the

pond and filter outlets under the LOQ and by high physico-chemical values in the pond (average pond pH in #2: 7.66, average pond pH in all dataset: 7.32, average pond redox in #1: 400mS/cm, average pond redox in all dataset: 277mS/cm). The cluster #3 pools one event (e8) which is characterized by low metals concentrations in stormwater, except for Co and Zn, and occurred in spring/summer. The cluster #4 is made of 2 samplings campaigns in spring/summer (e10, e11) and presents high concentrations of Co and Zn in the SCW outlet and a low redox value in the pond. The cluster #5 contains two events in summer/winter (e12, e13) which are characterized by high concentrations of metals in stormwater and in the pond and by a high rain depth (average rain depth in #5: 14.8, average rain depth in all dataset: 6.9). These results show a general trend: storm events in autumn/winter are characterized by low concentrations of metals, with an exception for e4 which is a specific case, whereas storm events in spring/summer present high metals concentrations, due to high rain depth.

Spearman correlation coefficients are computed to determine climate and physico-chemical key parameters affecting total metals concentrations along the SCW during storm events. The correlation matrices are presented in Figure 93.



(c) FIGURE 93: CORRELATION MATRIX CALCULATED FOR METAL CONCENTRATIONS, STORM EVENT HYDROLOGY, CLIMATIC CONDITIONS IN STORMWATER (A) AND FOR METAL CONCENTRATIONS, STORM EVENT HYDROLOGY, CLIMATIC CONDITIONS AND PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS IN POND OUTLET (B) AND FILTER OUTLET (C). FROM RED TO BLUE: FROM NEGATIVE TO POSITIVE SIGNIFICANT SPEARMAN CORRELATION COEFFICIENTS (P-VALUE<0.01)

All metals concentrations in stormwater, except Zn, are significantly and negatively correlated with the antecedent dry period (Spearman coefficient<-0.5, p-value<0.01) and are not correlated with the rain duration. Thus low metals concentrations in stormwater occur during storm event with high antecedent dry period. This result stands against previous studies showing that metals concentrations in stormwaters are positively influenced by the antecedent dry period and the rain durations because of the increasing metals atmospheric deposition and leaching on urban surfaces (Mason et al., 1999; Wong et al., 2003). Cr, Co, Cu

and Pb concentrations in pond and filter output are significantly and negatively correlated with redox and pH (Spearman coefficient < -0.5 , p -value < 0.01). High metals concentrations at pond and filter outputs, and hence low metals removals in the SCW, happen with low redox and pH values in the pond and the filter. This is consistent with previous studies demonstrating that reduced conditions in wetlands cause a metal release in water (Grybos et al., 2007). In fact, microorganisms using metals binding-sites of the soil (iron and manganese oxy-hydroxydes) as electron acceptors catalyze the change in redox conditions (Olivie-Lauquet et al., 2001). Then, acid pH affect the metal sorption on soil constituents and lead to metal release in water (Marković et al., 2016; Pan et al., 2016; Smith, 1999). Finally, redox and pH values are significantly and negatively correlated with the water temperature in the pond and the filter but not with climate parameters. In sum, the results show that climatic parameters, and so seasons, have an impact on metals concentrations in stormwater but not clearly on the metal removal efficiency of the treatment system.

9.6.4. Conclusion

This study presents the seasonality effects on hydraulic efficiency, physical-behavior and metals occurrence in a stormwater combined pond/filter constructed wetland during 3 years of monitoring (2015-2017). The hydrology of the catchment and the hydraulics of the SCW are impacted by seasonal variations. During warm seasons (spring/summer), intense storm events occur in the catchment and cause high volume discharges in the SCW pond. In the filter, infiltration velocity and evapotranspiration are higher during warm seasons because of the growing microbial and plant activities. The hydraulic performances of the SCW are not influenced by seasonal variations: peak inflow reductions are very good no matter the season (from 97% to 100%) and water volumes are mainly stored by the pond. Physico-chemical status of the pond water highly depends on the season, unlike the interstitial water in the filter. The climate variations are buffered by the filter whereas the pond is directly exposed. The filter physico-chemical status is mainly oxidized and neutral to basic environment (thanks to aerated pipe presence), while the pond varies from acidic (6.5) to basic (9) and from highly reduced to oxidized conditions. The pond acidity and SCW long-term oxidized conditions observed during cold seasons could lead to metal release in water and then in the receiving water body. Seasonal variations have been also observed in the stormwater metal loads in Pb, Cu and Co which are greater during warm seasons due to higher rain depth. Yet no seasonal impact has been showed on the removal efficiencies of metals along the SCW (50 to 100%) despite the physico-chemical seasonal variability. So the functioning of the pond/filter constructed wetland and the associated watershed is influenced by seasonal variations. Warm seasons lead to greater stormwater input, lower contact time between pollutants and the filter substrate and physico-chemical conditions promoting metal release during cold weather.

9.7. Que retenir de la qualité des eaux pluviales, l'efficacité et l'impact sur le vivant de la filière de traitement

13 campagnes de prélèvement ont permis de déterminer la **qualité des eaux pluviales** issues d'un petit bassin versant urbain. Les eaux pluviales sont caractérisées par des faibles concentrations en MES et en pollution carbonée par rapport à la littérature. Leur pollution en nutriments est aussi faible mais en accord avec les données de la littérature. En terme de micropollution, les eaux pluviales sont caractérisées par de fortes concentrations en Zn et par la présence d'une grande variété de HAP à faibles concentrations.

A l'échelle de l'évènement pluvieux et **d'après les rendements massiques**, c'est le filtre qui retient la majorité de la pollution particulaire et dissoute. En temps sec, les concentrations en métaux dans l'eau du filtre sont largement supérieures aux concentrations en temps de pluie. Ceci suggère des mécanismes de relargage des métaux stockés dans le substrat du filtre vers l'eau résiduelle. Or cette eau sera rejetée vers le milieu naturel au prochain évènement pluvieux déversant.

L'étude des sédiments de la mare et du substrat du filtre révèle que c'est la mare qui stocke la majorité des micropolluants. Dans le filtre, les micropolluants sont majoritairement retenus dans la couche superficielle de dépôts organiques et dans les premiers centimètres du sable. Ceci démontre l'importance de conserver la couche de dépôts organiques sur le filtre et de ne pas la curer. Les teneurs actuelles de micropolluants dans les sédiments de la mare permettent leur valorisation après curage en épandage agricole d'après la réglementation française.

La **comparaison du fonctionnement du bassin versant étudié dans cette thèse (BV1) avec celui étudié par Noëlle Schmitt (BV3)** révèle que les eaux pluviales issues des deux BV présentent des concentrations en macropollution et en métaux similaires. Par contre, les HAP sont plus présents dans les eaux pluviales issues du BV1, dont la surface de route est plus élevée. De plus, la filière du BV1 présente de meilleurs rendements que celle du BV3.

Les **bio-essais** réalisés sur les eaux du système de traitement pendant deux périodes de temps sec montrent que l'eau peut présenter un impact négatif sur le vivant et cet impact est constant le long du système. Or la filière constitue un écosystème colonisé par une grande variété de végétaux et d'espèces animales

Les **variations saisonnières** ont un impact sur fonctionnement hydrologique, hydraulique, physico-chimique de la filière de traitement et sur l'occurrence des métaux dans les eaux pluviales. Le système est alimenté en eau majoritairement en été et au printemps, quand se produisent les EP les plus importants. Dans le filtre, les vitesses d'infiltration et évapotranspiration sont plus importantes pendant les saisons chaudes. Par contre, les performances hydrauliques du système ne sont pas variables au cours des saisons : la réduction des pics de débit est toujours supérieure à 97%. Les conditions physico-chimiques dans l'eau de la mare varient en fonction des saisons, ce qui n'est pas le cas pour le filtre dont le substrat joue le rôle de tampon contre les variations climatiques. Les conditions physico-chimiques dans l'eau de la mare sont acides à très basiques et oxydantes à fortement réductrices alors que l'eau interstitielle du filtre est majoritairement neutre à basique et oxydante. Les conditions acides et réductrices, observées pendant les périodes froides dans la mare, peuvent favoriser le déstockage des métaux des sédiments vers l'eau de la mare. Enfin, les charges en Pb, Cu et Co dans les eaux pluviales sont plus importantes pendant les saisons chaudes (printemps/été) à cause des plus fortes hauteurs de pluie.

Les concentrations élevées en métaux en temps sec dans la réserve hydrique du filtre indiquent la présence de processus de relargage des métaux stockés dans le substrat vers l'eau résiduelle. Nous nous intéressons par la suite au comportement de sorption des métaux dans le filtre et aux conséquences du vieillissement de l'ouvrage sur ces capacités de rétention.

Chapitre 10 - Comportement de sorption des métaux dans le filtre planté de roseaux

10. Comportement de sorption des métaux dans le filtre planté de roseaux	278
10.1. Introduction	279
10.2. Material and methods	282
10.2.1. Constructed wetland studies.....	282
10.2.2. Water analysis	285
10.2.3. Batch sorption experiments	285
10.3. Results.....	288
10.3.1. Distribution and speciation of metals in CW.....	288
10.3.2. Competitive sorption of metals on sand	295
10.4. Discussion and Conclusion	302
10.5. Que retenir du comportement de sorption des métaux par le filtre planté de roseaux ?.....	304

10. Comportement de sorption des métaux dans le filtre planté de roseaux

Ce chapitre présente les résultats (i) des extractions séquentielles de Tessier réalisées sur le sable initial du filtre planté et sur le sable en place depuis 5 ans, (ii) de l'évaluation des gains/pertes de métaux le long de l'horizon du filtre, (iii) des expériences batch réalisées avec le sable initial pour déterminer l'influence de certains paramètres sur les capacités de sorption du sable (compétition entre métaux, pH, concentration en métaux, temps de contact et altération du sable). L'ensemble de ces expériences permettra de déterminer les mécanismes de rétention des métaux sur le sable du filtre planté et l'influence du changement des conditions physico-chimiques dans le filtre sur la rétention des métaux.

Ces résultats font l'objet d'un article en cours de soumission: *Walaszek M., Del Nero M., Laurent J., Bois P., Wanko A. (?). Sorption behavior of copper, lead and zinc by a constructed wetland treating urban stormwater.*

Sorption behavior of copper, lead and zinc by a constructed wetland treating urban stormwater

Walaszek M.¹, Bois P.¹, Courson O.², Del Nero M.², Laurent J.¹, Ribstein L.², Wanko A.¹

¹ ICube, UMR 7357, ENGEES/CNRS/Université de Strasbourg, 2 rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France (corresponding author: mwalasze@engees.eu)

² Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR 7178 CNRS-UdS, 23, rue du Loess 67037 Strasbourg Cedex 2

10.1. Introduction

Naturally-occurring heavy metals or metalloids (HMs) such as zinc (Zn), copper (Cu), lead (Pb), nickel (Ni), chromium (Cr) and cadmium (Cd) are ubiquitous in all compartments of surface systems, due to their release upon weathering of primary rocks and their subsequent participation to a variety of biogeochemical processes, including secondary processes of retention (sorption) in soils, formation of dissolved or (pseudo)colloidal species transported through soil/surface waters, and uptake by plant roots followed by a delocalization to foliage which may favor further transfers of HMs along the trophic chain. It is well recognized that a multitude of human activities since the past decades, such as those related to ore mining and reprocessing, industrialization and urbanization, have led to a multiplicity of introductory pathways (air, effluent, etc.) of HMs in the environment, contributing thereby to an increase of HMs contents in rain and surface waters (Bressy, 2010; Kar et al., 2008; Sekabira et al., 2010), which can have a negative effect on aquatic ecosystems such as, for example, a health hazard to fishes (Fu et al., 2013). One of the multiple sources of human-derived HMs in surface waters is urban runoff water. Runoff water remobilizes HMs from urban soil (Flores-Rodriguez, 1992) and is a main vector of dissemination / transport of HMs like Zn (130 to 160µg/l), Pb (3 to 29µg/l), Cu (8 to 31µg/l) and to a lesser extent Cr, Ni and Cd (Bressy, 2010; Lamprea, 2009; Schmitt et al., 2015b). Stormwater constructed wetlands (CW) can be used to trap HMs transported via runoff waters and to limit the contamination of surface water by HMs. CW are made of a sedimentation pond (Fuentes et al., 2006; Marsalek and Marsalek, 1997), a filtering basin (Guittonny-Philippe et al., 2014; Lee et al., 2006; Mays and Edwards, 2001; Terzakis et al., 2008) or a combination of both (Davies and Bavor, 2000; Gallagher et al., 2014; Koskiah, 2003; Persson et al., 1999; Scher and Thiéry, 2005; Schmitt et al., 2015b). The main process involved in the retention of HMs depends on HMs partitioning between the aqueous and particulate phases: particulate HMs settle in sedimentation pond or are mechanically filtered in filtering basins whereas dissolved HMs are rather sorbed at surfaces of (nano)particles such as clays, metal oxides and hydroxides, metal carbonates, phosphates and organic matter (OM) in suspension, in pond sediments or in basin substrate (Bradl 2004).

Sorption processes responsible for retention of HMs in soils include a variety of mechanisms (Sposito, 1981) such as ion exchange (McBride, 1994), (co)precipitation (Heike B Bradl, 2004) and surface complexation (Lee et al., 1998; Srivastava et al., 2005). Consistently, the main processes of HMs retention reported for CWs are adsorption on surfaces of mineral and organic constituents, diffusion in primary and secondary mineral structures and precipitation as secondary phases (Sipos et al., 2008). The partitioning of HMs between mineral surfaces and solution is actually controlled by their speciation (Heike B Bradl, 2004; Lee et al., 1998), which depends on multiple parameters such as the affinity of the metals for dissolved ligands and/or for ligands sorbed at the mineral-solution interfaces (e.g. (Land et al., 1999), the structure and the stability of the metallic species formed (Braun et al., 1993; Duddy, 1980; Topp et al., 1985), and the physico-chemical conditions prevailing in the soil (H. W. Nesbitt, 1979). Main parameters affecting the extent of sorption of a HM include the pH and the ionic strength (Harter, 1981), the presence and concentration of competing or complexing species (Benjamin and Leckie, 1981) and humic substances (Davis, 1984; Davis and Leckie, 1978) and the nature and concentration of the substrate (Spark et al., 1995).

Many studies have investigated the sorption behavior of Pb, Cu and Zn in natural soils by means of analytical techniques, e.g. electron microscopy, sequential chemical extractions on soil samples and / or batch sorption experiments in competitive metal systems. Several studies of different soils showed general agreement on the following order of sorption of HMs: Pb>Cu>Zn (Covelo et al., 2007a; Echeverria et al., 1998; Hooda and Alloway, 1998; Jiang et al., 2006; Sipos et al., 2008). Elliott et al. (1986) studied the competitive sorption of divalent trace metals and showed that the presence of humic substances (HS) is likely to change the metal affinity order for soil surfaces. The authors found that the affinity order of Cu, Pb, Cd and Zn for acidic soils corresponds to the order of pKs for the first metal hydrolysis products (i.e., Pb > Cu > Zn > Cd) in the absence of HS, whereas the retention of Cd is favored over that of Zn in the presence of HS. This finding was in agreement with experimental studies showing that the stability constants of dissolved metal-HS complexes increase in the order Pb / Cu > Cd > Zn (Kostic et al., 2011; Pandey et al., 2000; Yang and van den Berg, 2009) and supported the existence of specific interactions between metals and HS sorbed at mineral surfaces of soil. Soil components that have been reported in the literature as the main sorbents of HMs depend on the metal and soil considered. Cu was mostly found to be specifically adsorbed in a non-exchangeable form in soils. According to Bradl (2004), Fe and Mn oxides, soil OM and carbonates are the most important sinks for Cu. In a study on 11 Spanish acid soils, Covelo et al. (2007a) reported that Cu is preferentially sorbed by OM and clay as vermiculite. The high charge/radius ratio of Cu enables it to form stable complexes with OM and with high-surface-charge clays as vermiculite (Covelo et al., 2007a). Atanassova and Okazaki (1997) showed that Cu is mainly sorbed at specific high affinity sites which are provided by Fe and Mn oxides present in the soil clay fraction. Carbonate minerals in soils cause alkaline conditions which favor an increased Cu sorption and the precipitation of

metals (Sipos et al., 2008). Regarding Pb, Hooda and Alloway (1998) showed that the calcium carbonate and clay mineral contents are positively and significantly correlated with Pb sorption on the acidic subsoils of the eastern USA unlike the OM content. In contrast, De Matos et al. (2001) and Covelo et al. (2007b) indicated that Pb sorption is correlated with the OM and calcium carbonate mineral contents. Bradl (2004) reported that Mn and Fe oxides have a predominant role on Pb sorption: Pb can be strongly and specifically adsorbed due to its high affinity for the oxide surfaces and/ or it may participate to the formation of Pb-Mn minerals such as coronadite. Whereas Cu and Pb exhibit specific sorption on soil components such as OM, Fe and Mn oxides, Zn is widely reported to show a non-specific electrostatic adsorption on soil solid particles. For example, Bradl (2004) reports that 2:1 clays (e.g., montmorillonite and illite) have greater Zn fixing capacities than 1:1 clays because Zn is mostly trapped in at frayed edges of clays interlayers wedges. Zn sorption was also found to be highly correlated to Ca soil contents (De Matos et al., 2001) and to be mainly bound to the carbonate and residual fractions of sequential extraction experiments using soil samples (Marković et al., 2016). In summary, OM, clay minerals and Fe and Mn oxides are the most important soil components determining the extent of sorption of HMs in soils. OM can participate to formation of stable metallo-organic complex with Cu and Pb or may bind them by ionic interaction. Clay minerals and metal oxides sorb Cu, Pb and Zn through surface ion exchange and/or metal(organic) surface complex formation (Covelo et al., 2007b; Sipos et al., 2008). Therefore, the ability of a substrate to bind Cu, Pb and Zn strongly depends on its OM and clays contents.

The literature is plenty of studies focus on metal sorption mechanisms in industrial and acidic mining soils (Di Luca et al., 2011; Sheoran and Sheoran, 2006; Uchimiya et al., 2011; Vega et al., 2006) and in natural media as stream sediments and natural soils (Atanassova and Okazaki, 1997; Covelo et al., 2007b, 2007a; De Matos et al., 2001; Echeverria et al., 1998; Hooda and Alloway, 1998; Jiang et al., 2006; Marković et al., 2016; Pan et al., 2016; Sipos et al., 2008; Xian, 1989; Yun et al., 2003; Zhang et al., 2016). However no study has so far been focusing on the sorption of HMs on constructed wetlands substrates, especially for urban stormwater treatment. CWs are used for HM retention purposes by specific substrates (sand rich, low OM contents) whose sorption capacity has to remain constant for decades. Moreover, although HM loads in CWs are lower than in the industrial/mining context, they are much higher than in natural systems. All these features make the sorption mechanisms of HMs an important issue of CWs, in particular with regard to the safety assessment of CWs during ageing.

In this work, we aimed at gaining insights into the sorption mechanisms of Cu, Pb and Zn in an urban stormwater constructed wetland by combining CW sample analyses and batch sorption experiments of HMs. The mobility / retention behavior of HMs in CW was investigated by performing chemical analyses of substrate / water samples collected along a studied CW profile. Sequential extraction experiments were also made on collected

substrate samples to identify main sorbing phases of HMs in CW. Further information on mechanisms involved in the retention of HMs on the CW substrate was acquired by investigating effects of key parameters on the competitive sorption of HMs on sand, e.g., pH, metal concentration, HM-sand-solution contact time and sand composition. .

10.2. Material and methods

10.2.1. Constructed wetland studies

The experimental site takes place in Strasbourg (67, France). The treatment system collects runoff water from an urban catchment (27,000m²) and is made up by a pond followed by a constructed wetland designed to reduce the amount of HMs released in stream. Sizing data are available in Schmitt et al. (2015). The present study takes place after a 5-years operating of the experimental site and it focuses on the constructed wetland substrate, more precisely on the top layer substrate which is expected to be a main trap for dissolved metals. The CW substrate is a filter composed of three layers of 20 to 30cm with a variable granulometry. The top layer studied here is made by sand (with a grain diameter between 0 and 4mm), the intermediate layer by thin gravel (grain diameter between 4 and 8mm), and the bottom layer by coarse gravel (grain diameter between 10 and 14mm). Stormwater infiltrates from the top to the bottom layer and is drained to the stream. In this work, a core sample of the top sand layer was collected up to 25cm in depth at one sampling point in the CW and was divided into subsamples at three different depths (CW₀₋₁₀: from 0 to 10cm, CW₁₀₋₂₀: from 10 to 20cm, and CW₂₀₋₂₅: from 20 to 25cm). After sieving (<1mm) and homogenization, the subsamples were taken for chemical analysis and sequential extraction experiments. A fresh sub-sample of the initial sand (noted sand #1, purchased from Holcim Bischwiller) that was used for constructing the CW top layer was also taken after sieving (<1mm) for analysis of its particle-size distribution and of its chemical and mineralogical compositions. The particle-size distribution of sand #1 was determined by size fractionation using wet sieving: nested column of sieves (7 mesh sizes: 500- 250- 200 -160-100µm) and is reported in Table 72. The mineralogical composition of sand #1 was determined by X-ray diffraction analysis. The measurements were performed on both the whole samples and the clay size (<2µm) fraction using a Bruker Endeavor D4 diffractometer. Clay size fraction was isolated by settling, and oriented on glass slides. Three XRD analyses were performed for each sample: a) without treatment, b) after saturation for 12h in ethylene-glycol, c) after heating at 490°C for 2h (Bout-Roumazielles et al., 1999). The clay minerals were identified with their layer and interlayer spacings (Brindley and Brown, 1980). A semi-quantitative estimation of the percentage of each mineral in clay size fraction was performed, with an error in reproducibility of the measurements of less than 5% for each mineral. Quartz and calcite are the major minerals in the sands and plagioclase occur as accessory minerals. The clay fraction is composed by illite (51%) and chlorite (49%).

TABLE 72 : PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF THE CW TOP LAYER SAND #1

	> 500 µm	500-315 µm	315-250 µm	250-200 µm	200-160 µm	160-100 µm	< 100 µm
Fraction (%)	11	29	17	18	13	11	2

The chemical analyses of the CW subsamples (CW₀₋₁₀, CW₁₀₋₂₀, and CW₂₀₋₂₅) and of the fresh subsample of initial sand (sand#1) were performed to determine the evolution of contents in major and trace elements along the CW top layer of CW and the HM mass balances. Prior to chemical analysis, the subsamples were crushed (< 80µm), homogenized and dried at 105°C. They were then digested by alkali fusion with LiBO₂ followed by a leaching in a concentrated HNO₃ solution. Major element analysis was made using a Thermo Fisher ICap 6500 inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES), and trace element analysis was made with a Thermo Elemental X7 inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The analytical precision was determined to be <10% for ICP-OES measurements and <5% for ICP-MS measurements. The chemical compositions of sand#1 and of the CW subsamples are shown in Table 73 and Table 74 and in Annexe 15, respectively. Contents of Cd, Cu and Zn in sand#1 were under the detection limit. Mass balances of the metals (gain/losses) in the CW subsample at depth from x to y cm were calculated by taking thorium (Th) as invariant element and using the following formula (H. Wayne Nesbitt, 1979):

$$Gain/Loss (\%) = \left(\frac{\text{Metal content in } CW_{x-y} / \text{Th content in } CW_{x-y}}{\text{Metal content in sand \#1} / \text{Th content in sand \#1}} - 1 \right) \times 100$$

TABLE 73: MAJOR ELEMENT COMPOSITION OF SAND #1 AND SAND #2

	Sand #1	Sand #2
SiO₂ (%)	70.40	83.17
Al ₂ O ₃ (%)	5.70	4.92
Fe ₂ O ₃ (%)	1.26	0.80
MnO (%)	0.036	0.018
MgO (%)	0.89	0.31
CaO (%)	9.68	3.73
Na ₂ O (%)	1.17	0.93
K ₂ O (%)	1.70	1.82
TiO ₂ (%)	0.17	0.12
P ₂ O ₅ (%)	< L.D.	< L.D.
PF (%)	8.47	3.31
Total (%)	99.48	99.12

TABLE 74: TRACE ELEMENTS COMPOSITION OF SAND #1 AND SAND #2 (L.D: LIMIT OF DETECTION)

Content (ppm)								
Element	Sand #1	Sand #2	Element	Sand #1	Sand #2	Element	Sand #1	Sand #2
As	5.77	3.96	Ge	1.16	1.28	Sm	2.11	1.55
Ba	265.50	292.40	Hf	1.83	1.67	Sn	6.72	7.37
Be	1.055	0.81	Ho	0.35	0.24	Sr	241.90	126.20
Bi	0.41	< L.D.	In	< L.D.	< L.D.	Ta	0.37	0.37
Cd	< L.D.	< L.D.	La	10.84	8.91	Tb	0.28	0.19
Ce	22.21	17.76	Lu	0.13	0.10	Th	4.056	3.43
Co	3.40	1.89	Mo	< L.D.	< L.D.	Tm	0.13	0.093
Cr	36.81	28,20	Nb	3.60	2.79	U	1.21	0.83
Cs	2.14	2.25	Nd	10.09	7.89	V	17.32	10.37
Cu	< 5	< 5	Ni	17.64	11.25	W	0.73	0.78
Dy	1.69	1.17	Pb	10.32	9.81	Y	10.020	6.77
Er	0.89	0.64	Pr	2.71	2.15	Yb	0.88	0.67
Eu	0.51	0.36	Rb	66.18	67.34	Zn	<11	< 11
Ga	6.05	4.95	Sc	3.13	< L.D.	Zr	64.20	61.56
Gd	1.77	1.24	Sb	0.53	0.56			

Sequential extraction experiments were performed on the CW and on the sand#1 subsamples to help identify main phases of sand that were able to trap HMs in the CW top layer. A procedure combining the Tessier and the BCR methods (Rauret et al., 1999; Tessier et al., 1979) was used. Principle of the sequential extractions is to extract from a same sample the HMs contained in different phases of samples by using extracting reagents of increasing strength. The steps in the procedure were operationally defined in terms of the main targeted forms as follows: exchangeable-weakly sorbed fraction (8mL, 1M MgCl₂), sorbed and/or carbonate-bound fraction (8mL, 1M CH₃COONa, pH5.0), bound to easily reducible manganese oxides and amorphous iron oxides fraction (40mL, 0.25M (NH₂OH)2H₂SO₄, pH=1.5-2.0), bound to and/or incorporated into organic matter (3mL, 0.02M HNO₃, 5mL H₂O₂ 30%, pH=2 then 3mL H₂O₂ 30%, pH=2 then 5mL, 3.2M CH₃COONH₄ in HNO₃ 20%). The procedure used for 1g sample is summarized in Table 75. At each step of the procedure, the reagent containing the extracted elements was collected, acidified (except for last reagent) and analyzed for its HM contents by ICP-MS. It should be noted that the fractions extracted by these experiments are actually defined by the operative mode (reagent and extraction conditions) and not from the point of view of the mineralogy / constituent phases of the sample. However, it is common to link these fractions to large classes of soil and sediment constituents. The denomination of the fractions used here corresponds thus to the main phases expected to be targeted by the reagents.

TABLE 75: SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE

Fraction	Reagents	Conditions
Exchangeable	8mL 1M MgCl ₂ pH=7	1h, Room temperature 50rpm shaking
Carbonates	8mL 1M CH ₃ COONa pH=5 (acetic acid adjustment)	5h, Room temperature 50 rpm shaking
Fe and Mn oxides	40mL 0.25M (NH ₂ OH)2H ₂ SO ₄ pH=1.5-2 (acetic acid adjustment)	16h, Room temperature 50rpm shaking
Organic matter	3mL 0.02M HNO ₃ + 5mL 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 3mL 30% H ₂ O ₂ (pH=2) 5mL 3.2M CH ₃ COONH ₄ in 20% HNO ₃	2h, 85±3°C 3h, 85±3°C 30min, Room temperature
Residual	2mL HClO ₄ + 10mL HF 1mL HClO ₄ + 10mL HF 1mL HClO ₄ 10mL HNO ₃ 10mL aqua regia 5mL HNO ₃	Total evaporation then repeats in the next acid.

10.2.2. Water analysis

Concentrations of dissolved Cu, Pb and Zn were determined for water samples collected at three strategic points along the treatment system: the pond, the piezometer in the CW and the CW outlet. Samples were filtered at 0.45µm and analyzed by ICP-MS. Subsamples of the filtered samples were centrifuged for 2 hours at 50,000rpm in order to separate the colloidal and aqueous phases and an aliquot of supernatant was taken for ICP-MS analysis.

Speciation of HMs were calculated using the Cheaqs Pro software (Verweij, 2014). Equilibrium constants are taken from the NIST database 46 (version 8) (Smith et al., 2004). The speciation calculations were performed considering a partial pressure of CO₂ of 2.14.10⁻⁴atm (equilibrium with respect at atmospheric CO₂) and a temperature of 25°C.

10.2.3. Batch sorption experiments

10.2.3.1. Procedures

Batch experiments were performed to study the (competitive) sorption of HMs (Cu, Pb, Zn) onto sand #1 and another sand sample noted sand#2. The chemical composition of the latter is given in Tables 2 and 3. Sand#2 displays a lower content of Ca and Fe than Sand#1. The concentration of metal sorbed on sand C_s (mol.L⁻¹) was determined by varying in experiments values of pH (pH-edge curves), of HM-sand-solution contact time (kinetic sorption curves) and of initial metal concentration (sorption isotherms). All the solutions were prepared using reagent grade chemicals and ultra-pure water (purity > 18MΩ.cm). Stock metal solutions of 200µM were prepared by diluting for Cu and Pb 25 µl of 1000mg/l standard solutions with HNO₃ (0.005%) and for Zn 15ml of 10mg/l standard solution with

HNO₃ (0.02%). Mono-metal kinetic curves of sorption of Cu, Pb and Zn on sand were obtained from series of mono-metal batch experiments carried out as a function of sand-solution contact ($1h < T_c < 14$ days) and pH ($2 < pH < 9$). Initial suspensions of 1g.L⁻¹ sand (50.0 ± 0.1 mg of sand in contact with a 49,625ml of ultrapure water) were prepared in individual 50ml stoppered High Density Polyethylene (HDPE) tubes. An appropriate volume (375 μ l) of a 200 μ M Pb, Zn or Cu standard solution was immediately added to the individual tubes to obtain an initial concentration of Pb, Zn or Cu of 1.5 μ M. Varied volumes of HNO₃ (5%) were also introduced in the tubes to reach a desired value of initial pH (between 2.0 and 4.0). The tubes were then placed in an air-conditioned room (298K) and shaken at 50rpm for 1h to 14days. The pH-dependent sorption curves were obtained by adding in the initial suspensions appropriate volumes (125 μ l) of a solution containing Cu, Zn and Pb at equimolar concentrations (200 μ M) or of a solution at a Cu, Pb or Zn concentration of 200 μ M (125 μ l, 375 μ l or 1.25ml respectively) to reach initial metal concentrations of 0.5 μ M, 1.5 μ M and 5 μ M, respectively. After initial pH adjustment, the tubes were shaken at 298K and at 50rpm for 24h (monometal) or 48h (multimetal). Monometal sorption isotherms were obtained by adding varied volumes of an appropriate metal solution containing one of the three elements to reach initial concentrations of 5, 10, 20, 30 and 50 μ M, varied volumes of distilled-deionized water and HNO₃ (5%) to reach pH 2.4 (Zn) or pH 2.6 (Cu, Pb) to 50.0 \pm 0.1 g of sand in 50ml stoppered HDPE tubes. Suspensions were placed in an air-conditioned room (298K) and shaken at 50rpm for 24h. No attempt was made to adjust ionic strength or pH during the experiments. Table 76 summarizes the different experimental conditions of the experiments.

After the defined contact time, the final pH values were recorded and suspensions were centrifuged at 9000rpm for 120min solution-colloid separation and the supernatants were collected. Supernatants were stored in polyethylene bottle to which a HNO₃ (1%) solution containing internal standards was added for sample preservation. Initial metal concentration C_o and final metal concentration C_f in solution were determined by ICP-MS. The percent sorption (%) is calculated as follows:

$$\% \text{ sorption} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

TABLE 76: CONDITIONS OF BATCH SORPTION EXPERIMENTS

Experiment	Metal concentrations	Conditions
Kinetic	1,5 μ M Cu, Pb or Zn)	Soil/solution 1g/l Temperature=298K Shaking: 50rpm Contact time: 1h to 14 days Final pH conditions : 2 to 9
pH-dependent sorption	1,5 and 5 μ M Cu, Pb or Zn (monometal) 0.5 μ M Cu, Pb and Zn (multimetal)	Soil/solution 1g/l Temperature=298K Shaking: 50rpm Contact time: 24h (monometal) or 48h (multimetal) Final pH conditions : 2 to 9
Isotherm	5, 10, 20, 30 and 50 μ M of Cu, Pb or Zn	Soil/solution 1g/l Temperature=298K Contact time: 24h Final pH conditions : 6 (\pm 0.5) and 7 (\pm 0.5)

10.2.3.2. Sand and tube surface effect

Blank experiments were performed to determine the amounts of Cu, Pb and Zn expected to be released in solution from the sands during the batch experiments (contents of Cu and Zn were under the detection limit but Pb content in sand #1 and sand #2 was equal to 10.32 and 9.81ppm, respectively, cf. Table 74). The blank experiments were carried out for different pH values (2-8) without metal addition. Dissolved metal concentrations of the final solutions in the 2.4-8.2 pH range were below detection limits for Cu, Pb and Zn. Thus no significant amounts of metals were released from the initial sands under the experimental conditions used.

Tube surfaces might compete against sand for HM sorption during our batch experiments, particularly at acidic pH and trace metal concentration (<1 μ M). In order to determine the percentage of metal sorbed by the tube walls, the individual tubes used were repeatedly washed (3 times) with distilled water at the end of the sorption experiment, and 10 ml of HNO₃ (1%) were added to desorb HMs from tube walls. The tubes were shaken in a cooled room at 298K. After 24h, supernatants were collected and stored in polyethylene bottle to which a HNO₃ (1%) solution containing internal standards was added for ICP-MS analysis. Figure 94 reveals that less than 20% of Cu, Pb and Zn are expected to be trapped by tube walls throughout the studied pH range, for the lowest metal concentration used in the sorption experiments (1.5 μ M).

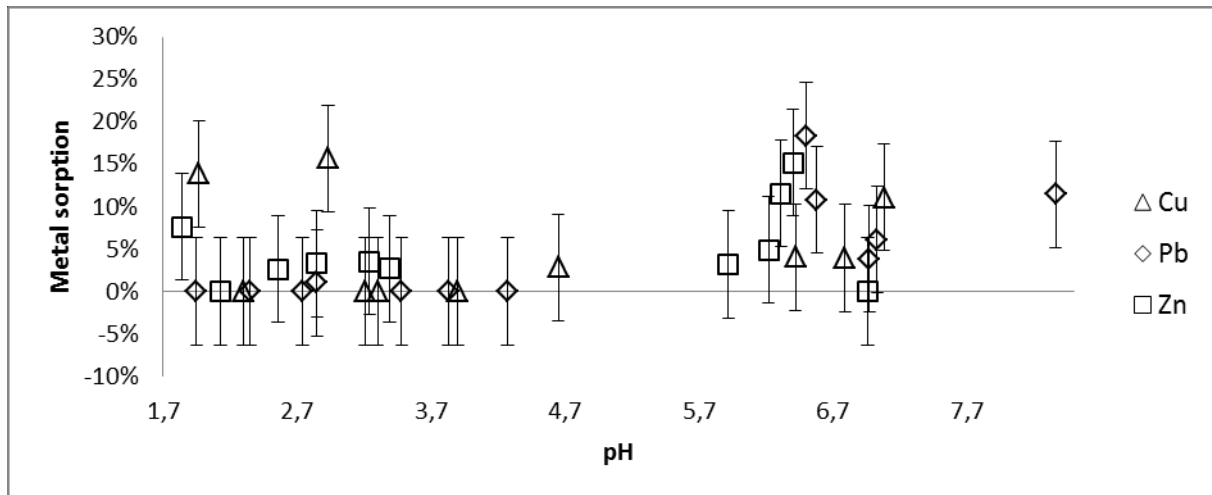


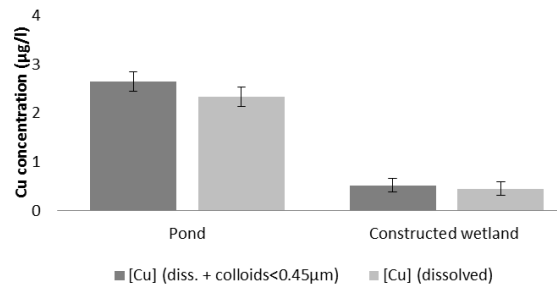
FIGURE 94: PERCENTAGE OF METALS (CU, PB AND ZN) SORBED BY TUBE WALLS DURING BATCH EXPERIMENTS AT 1.5 μM MONOMETAL CONCENTRATION

10.3. Results

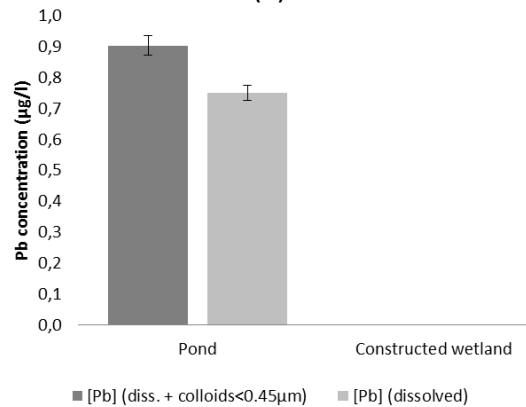
10.3.1. Distribution and speciation of metals in CW

10.3.1.1. Metals in CW water

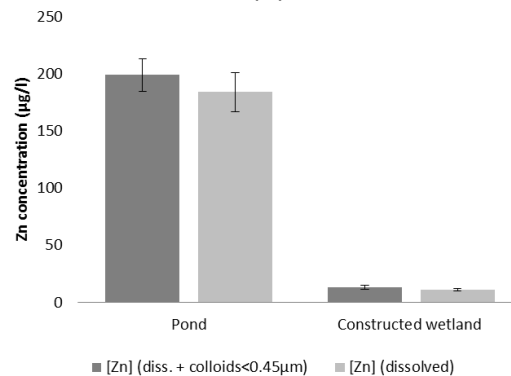
Figure 95 presents concentrations of dissolved (and colloidal) Cu, Pb and Zn in the water of the treatment system. A first finding is that sorption / surface complexation of the HMs by colloids is not expected to be a significant mechanism of HM removal in the CW, as there is no significant difference between dissolved metal concentrations and total (dissolved plus colloidal) metal concentrations. Concentrations of dissolved Cu are low along the system, varying from 2.7 $\mu\text{g/l}$ in the pond to 0.45 $\mu\text{g/l}$ in the CW. Dissolved Pb is found to exist at trace level concentration (<1 $\mu\text{g/l}$) in the pond and to be below detection limit in the CW. In contrast, dissolved Zn is at a high concentration in the pond (200 $\mu\text{g/l}$). The metal importance in the system observes the following order: Zn>Cu>Pb.



(a) Cu



(b) Pb

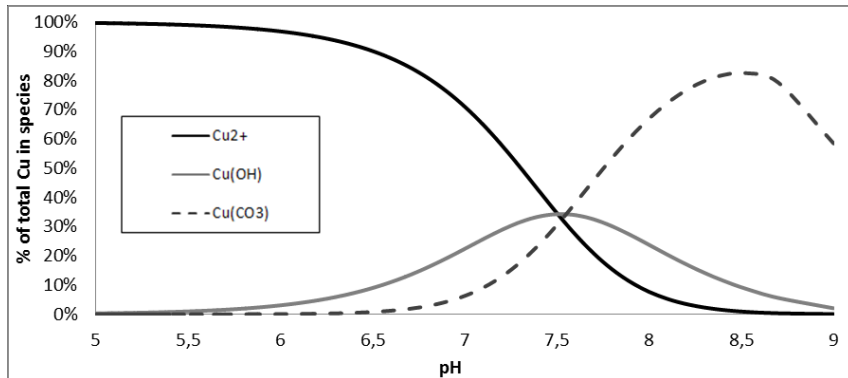


(c) Zn

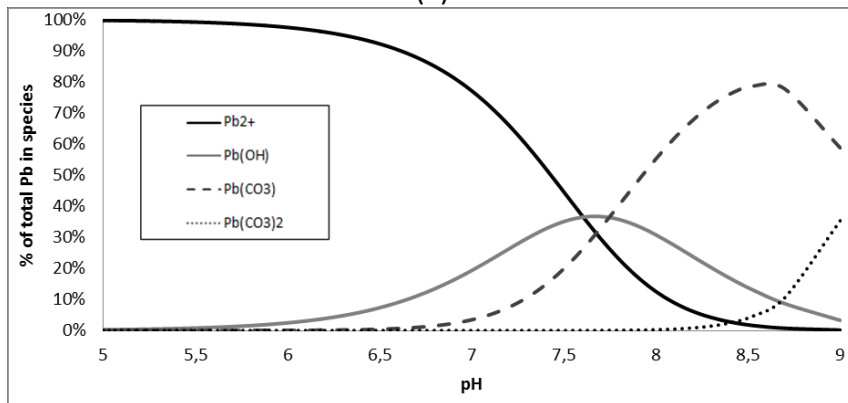
FIGURE 95 : CONCENTRATION OF (A) CU, (B) PB AND (C) ZN IN WATER SAMPLES OF POND AND CW. FRACTIONS “DISS. + COLLOIDS<0.45µM” AND “DISSOLVED” REFER TO ANALYSIS OF THE WATER SAMPLES AFTER FILTRATION AT 0.45µM AND AFTER CENTRIFUGATION OF THE FILTERED SAMPLES DURING 2 HOURS, RESPECTIVELY.

Solubility and sorption / precipitation behavior of HMs is actually primarily dependent on HM speciation. To know the chemical forms of the metals in entry of the CW, we calculated speciation curves of the HMs (Figure 96) at the pond concentrations, for the pH range 5-9 .Near-neutral pH values of 7.5 and 7.4 were measured in the pond and in the CW, respectively, during a dry period and cold weather). Cu in the pond outflow is expected to distribute equally in the forms of the metal cation, Cu^{2+} , of its first hydrolysis product, and of 1:1 copper carbonate complexe (calculations were made in the absence of anions others than hydroxide and carbonate anions). Similarly, the principal forms of Pb in the pond are

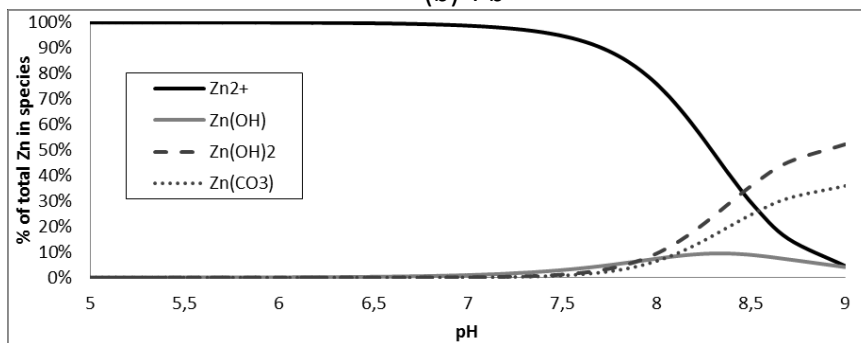
expected to be Pb^{2+} , its first hydrolysis product, and the 1:1 Pb carbonate complex. In contrast, the principal form of Zn is Zn^{2+} . Then at the pond concentrations there is no mineral-carbonates or oxides formation for all HMs at near-neutral pH observed in the pond and the CW. Thus the removal of metals in the system is not caused by the precipitation of HMs.



(a) Cu



(b) Pb



(c) Zn

FIGURE 96: CALCULATED SPECIATION OF CU, PB AND ZN USING THE CHEAQS SPECIATION CODE. SOLUTIONS ARE CONSIDERED AT EQUILIBRIUM WITH ATMOSPHERIC CO_2 AND TOTAL CONCENTRATIONS OF CU, PB AND ZN EQUAL TO $2.5 \mu\text{G/L}$, $1 \mu\text{G/L}$ AND $200 \mu\text{G/L}$, RESPECTIVELY.

10.3.1.2. Distribution profiles of metals along top sequence of CW substrate

First of all, it should be noted that the percentages of major elements for the CW samples do not change significantly with depth and do not show any notable differences with the values obtained for the initial sand, suggesting no significant alteration of sand. Metal contents along the 25cm of the top layer of CW profile are given in Figure 97 (a) for Zn and Pb, and in Supplementary Information for the other metals. Concentrations of Cu remain below detection limit for all the studied samples. Pb concentrations in the CW upper layer are slightly lower than in initial sand (<10ppm) and vary slightly with depth. Zn contents vary with depth: they are higher than that of initial sand at depths 0-20cm and below detection limit (like for sand#1) in sample CW₂₀₋₂₅. Gain and losses of metals calculated in the CW profile in the 30cm of the top layer are given in Figure 97 (b) for Zn and Pb. Mass balances could not be calculated for Cu as its concentrations are below detection limit along the CW sequence. The mass balance results show that, during 5 years of CW operating, no significant amount of Pb has been stored in the CW profile. Given the analytical uncertainty, this trace metal show moderate (<20%) or no losses along the CW profile. Similar results were observed for almost all trace metal elements in the CW top layer (Annexe 15), except for lanthanides and uranium which remained rather immobile. In contrast to Pb, there is a Zn accumulation (+100%) in the first layers. Zn is found to be accumulated and disseminated up to 20 cms in depth, which suggests dynamic retention / remobilization processes of this metal along the CW sequence. Such a difference between Pb and Zn accumulation in the CW can partly reflect the difference between the Pb and Zn inputs in the CW, as shown in §10.3.1.1. It should indeed be emphasized that these results do not give us information on the relative affinities of the sand with respect to the various metals, since the inputs are different from one metal to another, nor on the sand retention efficiency. They just highlight that the sand shows little or no leaching of metals despite 5 years of flowing of collected runoff waters and that it had also the capacity to trap Zn (whose inputs are important). Whether this storage represents a large or a small part of the inputs is to be determined. Therefore, it is important to carry out sorption experiments under controlled conditions in order to rationalize our knowledge on the sorption efficiency of the sand by estimating the (maximum and relative) sorption capacities of the sand with respect to the various metals and by testing capacity sensitivity to a change of the chemical parameters of the system.

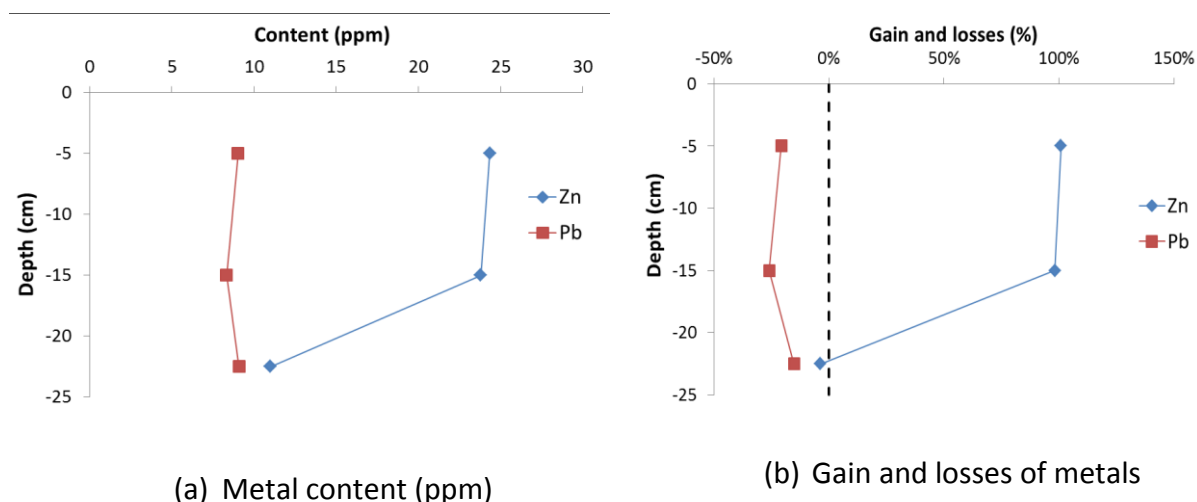


FIGURE 97 : (A) METAL CONTENT (PPM) OF SAND SAMPLES COLLECTED AT DIFFERENT DEPTHS ALONG A VERTICAL SEQUENCE IN CW AND (B) CALCULATED MASS BALANCES (GAIN/LOSSES) OF METALS (INVARIANT ELEMENT: TH). CU CONTENTS ARE BELOW THE DETECTION LIMIT (5PPM)

10.3.1.3. Metals distribution in CW mineral phases

In Annexe 15 are presented the concentrations of Cu, Pb and Zn extracted (and not extracted) from the five fractions of the mixed Tessier-BCR procedure in the initial sand (sand #1) and along the CW substrates. Results are given with an uncertainty of less than 10%. The data reported represent mean values of three replicate experiments, which were found to give self-consistent results except for Cu. It must be kept in mind that a main limit of the method of sequential extractions is its non-selectivity. Indeed, each extractant is capable of acting on several geochemical fractions of the soil (Kheboian and Bauer, 1987). Moreover, when a chemical form of a metal is mobilized, there may be a redistribution of the metal in the different fractions of the soil, which would bias the expected results (Lebourg et al., 1998). Finally, efficiency of sequential extractions varies widely depending on a sample, i.e., its mineralogy, its metal composition, etc. The efficiency of the sequential extractions was determined here by calculating the overall extraction yield of a metal as compared to the total metal content of the sample.

A first feature observable in Figure 98 is that the extraction was not complete in initial sand and CW samples for Pb and in the samples CW₀₋₁₀ and CW₁₀₋₂₀ for Zn: on average, from 52 to 59% of the total metal concentration is extracted and recovered in the five fractions for these samples. Regarding Pb, there was however observed a huge difference in the recovery yield between the replicate experiments: one of them showed a very poor extraction yield whereas the other allowed extracting up to 80-90% of Pb due to a more complete dissolution of the residual fraction (results of the replicates were self-consistent for all other fractions). Differences observed in the recovery yield indicate that a complete dissolution of residual fraction (likely mainly silicates and heavy minerals) is a quite difficult step of the BCR-Tessier procedure used here. The results suggest anyway that most of Pb extracted is

found in the residual fraction, i.e., likely in the clay lattices and / or in heavy minerals of initial sand. This is in good accordance with the mass balance results showing no significant accumulation of Pb after a 5-years operating of the CW system. An interesting finding is that a significant part of extracted Pb is likely to be associated with Fe/Mn oxihydroxides, - whereas the contributions to the extracted Pb of the organic matter and the carbonate minerals appear to be quite limited-. Although a redistribution of Pb during extraction experiments can never be ruled out, Fe/Mn oxihydroxides are likely to be main sorbent phases for Pb in the CW top layers as many authors have emphasized its very high affinity for surfaces of Fe-oxihydroxides (Heike B. Bradl, 2004; Ramos et al., 1994) As for Pb, a predominant influence of residual fraction and Fe/Mn oxihydroxides on metal distribution was also observed for lanthanides and uranium, with the extractions yield varying from moderate to high (Supplementary Information). This is consistent with the widely reported high affinity of these trace metals for Fe-oxihydroxides, too (Dhoum and Evans, 1998; Hu et al., 2006).

The extraction yields for Zn vary from moderate to high depending on the sample and show the lowest values for CW₀₋₁₀ and CW₁₀₋₂₀ in which this metal was found to display absolute accumulations (cf. §10.3.1.2). The results indicate anyway that residual minerals and Fe/Mn-oxihydroxides are main hosting phases for Zn. Similar results have been reported by other authors (Morera et al., 2001). It is to be noticed that the sequential extractions indicate a contribution (even if small) of exchangeable sites to the Zn distribution, unlike for Pb. Therefore, it is likely that such sites contribute to Zn sorption on the CW substrate, especially considering that this easily extractible fraction of Zn can be largely redistributed on the other sample phases during the subsequent steps of the extraction experiments. Other metals showing a contribution -even if not predominant- of the exchangeable fraction to metal distribution are Co, Ni (to a lesser extent) and metalloids such as arsenic, chromium and vanadium (cf. Annexe 15).

The results of the sequential extractions in Figure 98 (mean values) suggest that Cu is mostly bound to carbonate minerals in initial sand and CW substrate. It has been already reported that Cu could be sorbed by carbonate minerals as CaCO₃(s) or that it may precipitate with CoCO₃²⁻ as CuCO₃(s). However, the reproducibility of the Cu results was very low in our experiments regarding the carbonate fraction. Concentrations of Cu extracted in this fraction were found to vary from 0 to 18µg/g, depending on a replicate. This demonstrates a strong limitation for the application of sequential extraction experiments to low concentrated metals (under detection limit) in a sample, primarily due to a lack of homogeneity of sub-samples with respect to the trace level concentrations.

In summary, our yields evaluation enforces the widely reported observations of sequential extraction limitations including a certain lack of repeatability, which is mainly due here to the difficulty to achieve a complete dissolution of residual factions or to the very low

concentration of certain HMs (Chao and Zhou, 1983; Leleyter and Probst, 1999; Mossop and Davidson, 2003; Sahuquillo et al., 1999). However, despite inherent procedure limitations (low yields, non-selectivity, redistribution of extracted trace elements during experiment), the results of the sequential extraction experiments reported here provide some insights into distribution patterns of HMs among the CW constituents. Cu, Pb and Zn distributions are consistent in the initial sand and along the CW depth in accordance with mass balances results. Pb and Zn are both mainly associated/bound to residual fractions (incorporated in the lattice or at surfaces of primary clays or in the heavy heavy minerals). They are also mainly associated to Fe/Mn-oxihydroxide fractions –which are reproducible fractions stable along the CW profile- whereas Cu is possibly associated to carbonate minerals. Zn (and Cu) is also present to a lesser extent in exchangeable sites. Therefore, the results highlight that surfaces of Fe/Mn-oxihydroxides are potentially sorbent surfaces able to trap HMs especially strongly-sorbing metals like Pb in the CW top layer substrate whereas ion exchange may contribute to a certain extent to the sorption of exchangeable metals such as Zn.

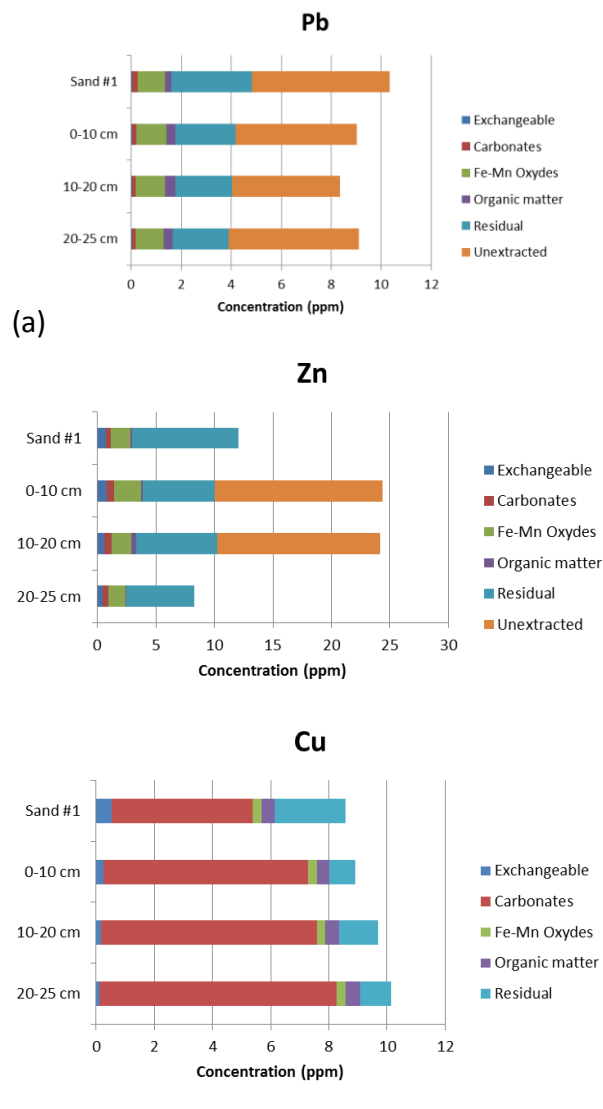


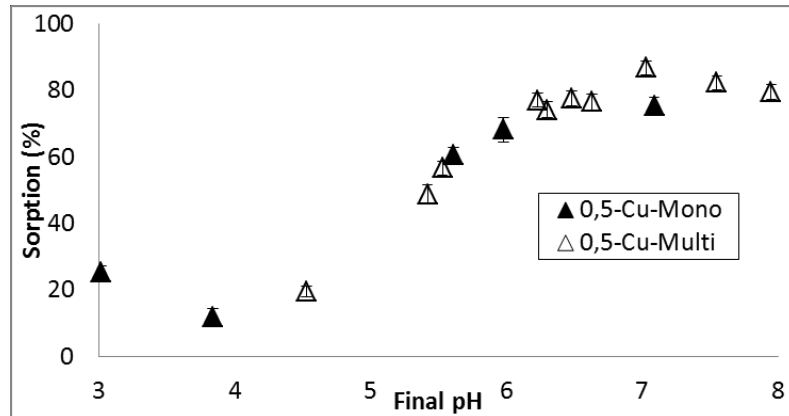
FIGURE 98: RESULTS OF SEQUENTIAL EXTRACTION FOR (A) PB, (B) ZN, AND (C) CU PERFORMED ON SAND #1 (INITIAL CW SAND) AND ALONG THE CW SUBSTRATE DEPTH (UP TO 25 CM). MEAN VALUES OF THE 3 REPLICATES ARE PRESENTED.

10.3.2. Competitive sorption of metals on sand

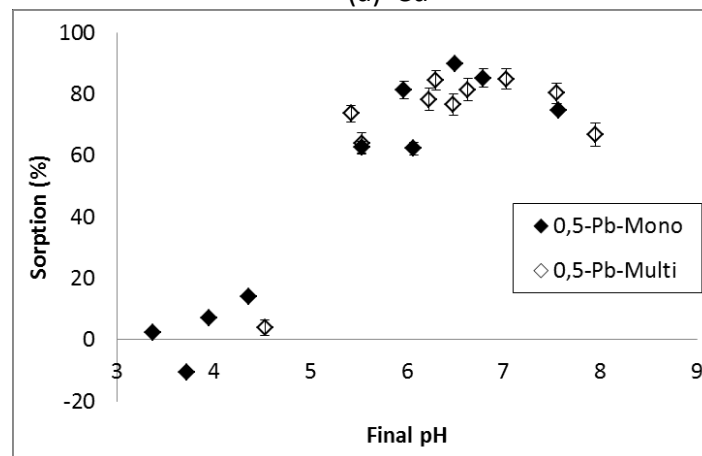
10.3.2.1. Metals competition and pH effect on metal sorption

Results of the pH-dependency of single or competitive sorption of trace level of Cu, Pb and Zn ($0.5\mu\text{M}$ for each metal) is given on Figure 99 for sand#2, which shows lower Ca and Fe contents than sand#1 (cf. Table 74). A sharp increase of percent metal sorption within a narrow pH range is observed for Cu (Figure 99-a) and Pb (Figure 99-b). These S-shaped sorption curves for Pb and Cu suggest that surface complex formation governs the sorption behavior at low metal concentration ($0.5\mu\text{M}$) below pH7-7.5. For higher pH, secondary precipitation of mixed hydroxide-carbonate minerals of Pb and Cu may contribute to sorption. Calculations of the metal speciation in the absence of sand, actually suggest that precipitation of a mixed hydroxide-carbonate mineral could account for removal from solution of 20% to 60% and of 0 to 40% of Pb and Cu, respectively, when pH is increased from 7.3 to 8 (Figure 100 –a and –b). The percentage of Pb sorption decreases at pH higher than 7 likely due to a competition between sorption/precipitation processes of Pb and formation of dissolved Pb carbonate complexes (Figure 100–b). Unlike for Pb and Cu, sorption of Zn is not dependent on pH, for acidic pH lower than 5. Such a feature suggests a process of ion exchange of Zn at permanently negatively-charged interlayer sites of clays and/or weak sorption of Zn as counter-ions compensating negative charges at deprotonated sites existing at the surface of sand (e.g. onto silica or silicate minerals whose silanol surface sites have a low pKa value (Schindler et al., 1976)). From 5 to 7, there was observed only a slight pH dependency of Zn sorption with an increasing of pH, which indicates surface complex formation involving Zn. No secondary mineral precipitation is expected for Zn throughout the pH range investigated (Figure 100–c) based on speciation calculations. Hence the data suggest that a mechanism of surface complex formation implying the metal and hydroxyl sites at mineral surfaces of sand are responsible for the pH-dependent retention of Pb and Cu in the pH range 4-7.5, with a possible contribution of precipitation of mixed hydroxide-carbonate Pb and Cu minerals being possible at pH higher than 7.3, whereas sorption of Zn is dominated under acidic conditions by a weak sorption process not dependent on pH. The values of PH50 (pH value at which the sorption of half the amount of the initially added metal occurs) is equal to ca. 5.3 for Cu and Pb and to 6.5 for Zn. Therefore the global affinity of the trace metals for sand #2 attends the following order: $\text{Pb}=\text{Cu}>\text{Zn}$, consistently with previously published studies reporting a positive correlation between the tendency of metals to hydrolyze and their tendency to interact with hydroxylated surfaces (Sigg et al., 2000; Zachara and McKinley, 1993). No competition between Cu, Pb and Zn was observed for sorption onto sand minerals (Figure 99–a –b –c, “Multi”) as sorption curves

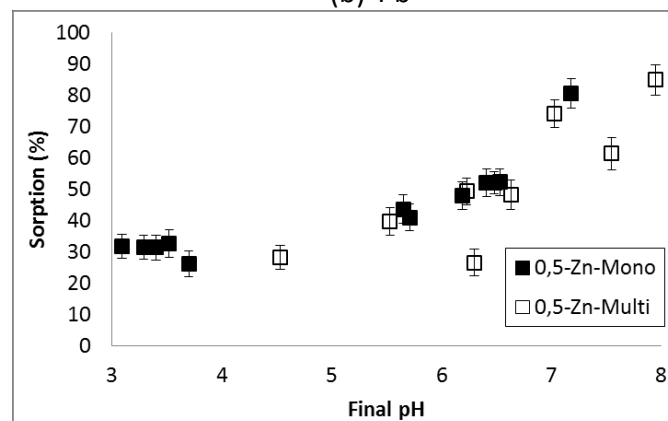
recorded for a metal in the monometal and multi-metal systems show no significant differences. This suggests the existence of specific sorption sites for each metal in sand and/or availability of sufficient amounts of sorption sites in the conditions used (low metal concentrations). The previous results are effective as well for Cu, Pb and Zn trace level ($1.5\mu\text{M}$) pH-dependency sorption on sand #1 (cf. Figure 101).



(a) Cu



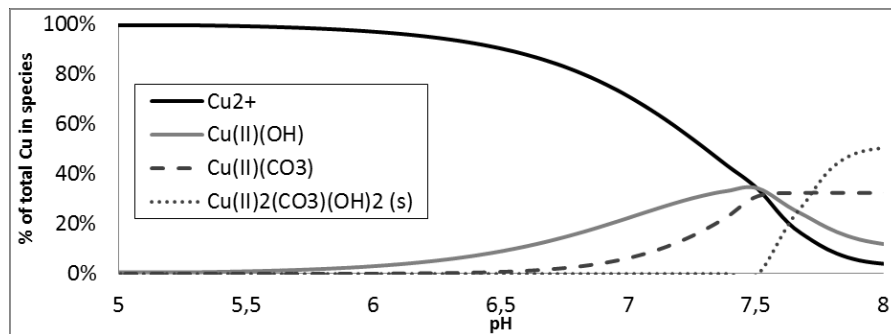
(b) Pb



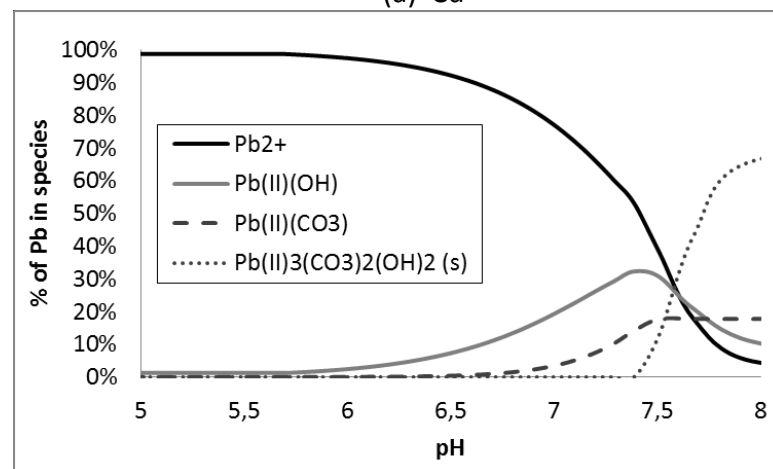
(c) Zn

FIGURE 99: PH DEPENDENCE OF SORPTION OF (A) ZN, (B) CU AND (C) PB ON SAND #2 DURING EXPERIMENTS AT LOW METAL CONCENTRATIONS ($[\text{Cu}]_{\text{TOT}} = [\text{Zn}]_{\text{TOT}} = [\text{Pb}]_{\text{TOT}} =$

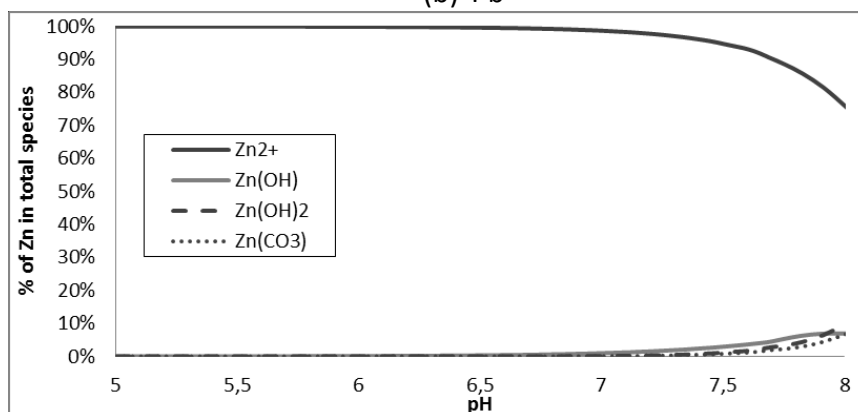
0.5 μ M). THE TERMS “MONO” STANDS FOR SINGLE-METAL EXPERIMENTS (ZN, CU OR PB IN EXPERIMENT) AND “MULTI” FOR COMPETITIVE METAL SORPTION EXPERIMENTS. SAND-SOLUTION CONTACT TIME: 48H.



(a) Cu



(b) Pb

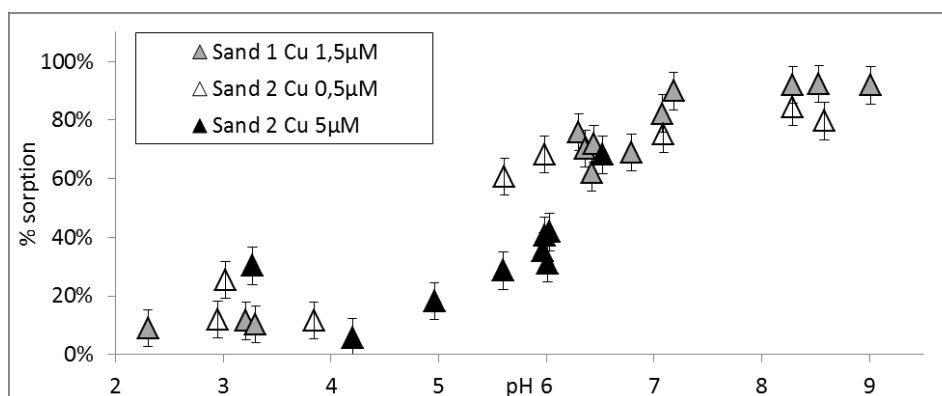


(c) Zn

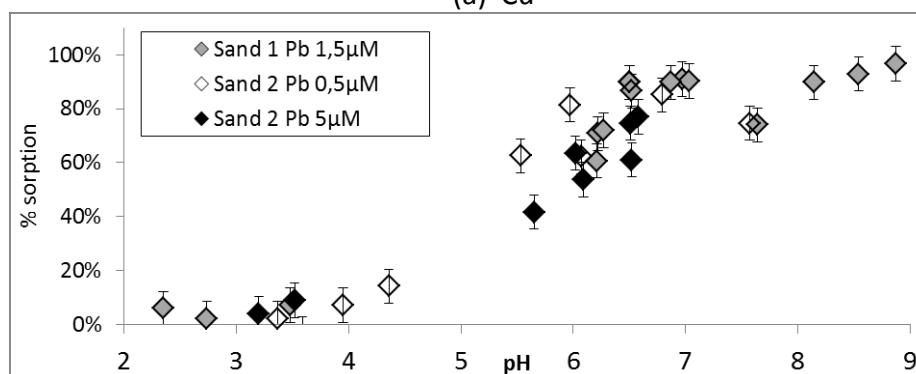
FIGURE 100 : CALCULATED SPECIATION OF CU, PB AND ZN USING CHEAQS PROGRAM. SOLUTIONS AT EQUILIBRIUM WITH ATMOSPHERIC CO₂ AND TOTAL CONCENTRATIONS OF CU, PB AND ZN EQUAL TO 0.5 μ M.

10.3.2.2. Sand composition effect on metal sorption

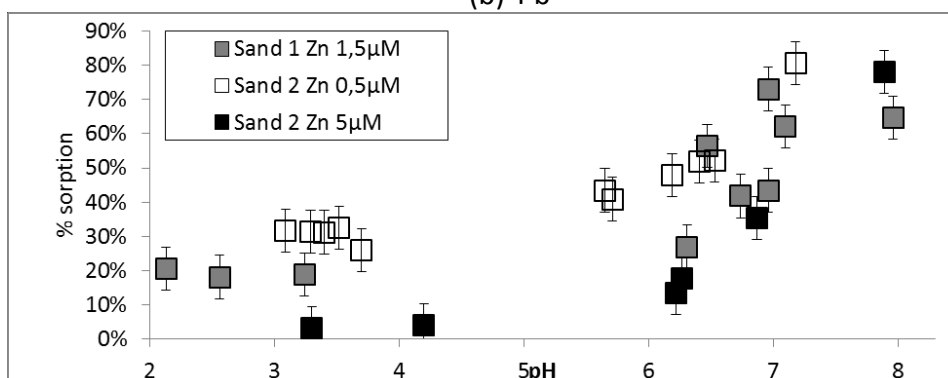
Differences in sand composition -even if small- may modify the metal sorption behaviors especially as regards differences in Fe and Ca contents which indicate different contents in minerals such as Fe-oxihydroxides and calcite, respectively. To determine this influence, data of single metal sorption were obtained with the initial CW sand #1, which is richer in Ca and Fe than sand #2 (Table 73). Experiments using sand #1 were performed at a metal concentration of $1.5\mu\text{M}$ in order to compare with the data for sand #2 conducted at metal concentrations enclosing this value (at $0.5\mu\text{M}$, cf. previous section and at $5\mu\text{M}$, this section). Results are shown in Figure 101. Cu and Pb sorption curves are S-Shaped for both sands and for all concentrations. First, as regards the effect of a change in metal concentration on sand #2, there was observed a decrease of Cu sorption with an increase of the metal concentration at neutral pH (at pH 6, there is 40% of sorption at $5\mu\text{M}$ and 70% at $0.5\mu\text{M}$). Pb sorption data show a lower effect of metal concentration and similar behaviour between the two sands. Finally, at neutral and acidic pH, Zn sorption decreases with an increase of concentration (for pH 3.3, there is 3% of sorption at $5\mu\text{M}$ and 20% at $0.5\mu\text{M}$). Such a behavior is characteristic of ion exchange (involving Zn, here) at interlayer sites of clays. The differences in Fe_2O_3 and CaO composition between sands #1 and #2 has no significant influence on sorption of Zn (within our data dispersion), either. Actually, the Zn sorption capacity of sand at interlayer sites only depends on the initial Zn concentration: $0.15\pm 0.009\mu\text{mol}$, $0.3\pm 0.02\mu\text{mol}$ and $0.5\pm 0.03\mu\text{mol}$ of Zn were found to be sorbed at acidic by 1g of sand for total concentrations of Zn introduced in the system equal to $0.5\mu\text{M}$, $1.5\mu\text{M}$ and $5\mu\text{M}$, respectively. This suggests a limited sorption capacity per gram of sand: an increase of 10% of the initial Zn concentration (0.5 to $5\mu\text{M}$) causes only a slight increase of the quantity of Zn sorbed (+3.4%).



(a) Cu



(b) Pb



(c) Zn

FIGURE 101 : INFLUENCE OF SAND COMPOSITION ON (A) CU, (B) PB AND (C) ZN SORPTION AT TOTAL METAL CONCENTRATIONS EQUAL TO 1.5 µM (SAND #1), 0.5 µM AND 5 µM (SAND #2). EXPERIMENTAL CONDITIONS: TC=24H, SAND/SOLUTION RATIO = 1G.L-1.

10.3.2.3. Effect of contact time on metal sorption

Figure 102 presents the effect of contact time on metal sorption using sand #1. Results are shown for short contact times (1 to 5h), intermediate contact time (24h) and long contact time (2 to 13 days). Sorption results are highly dispersed for short contact times (1 to 5 hours). The chemical equilibrium is not reached for Cu, Pb and Zn or short contact times don't allowed mixing well the solution with the sand. Sorption pseudo-equilibrium seem to

reached at 24h contact time for Cu, Pb and Zn, as there is no further sorption increase for longer contact times. -

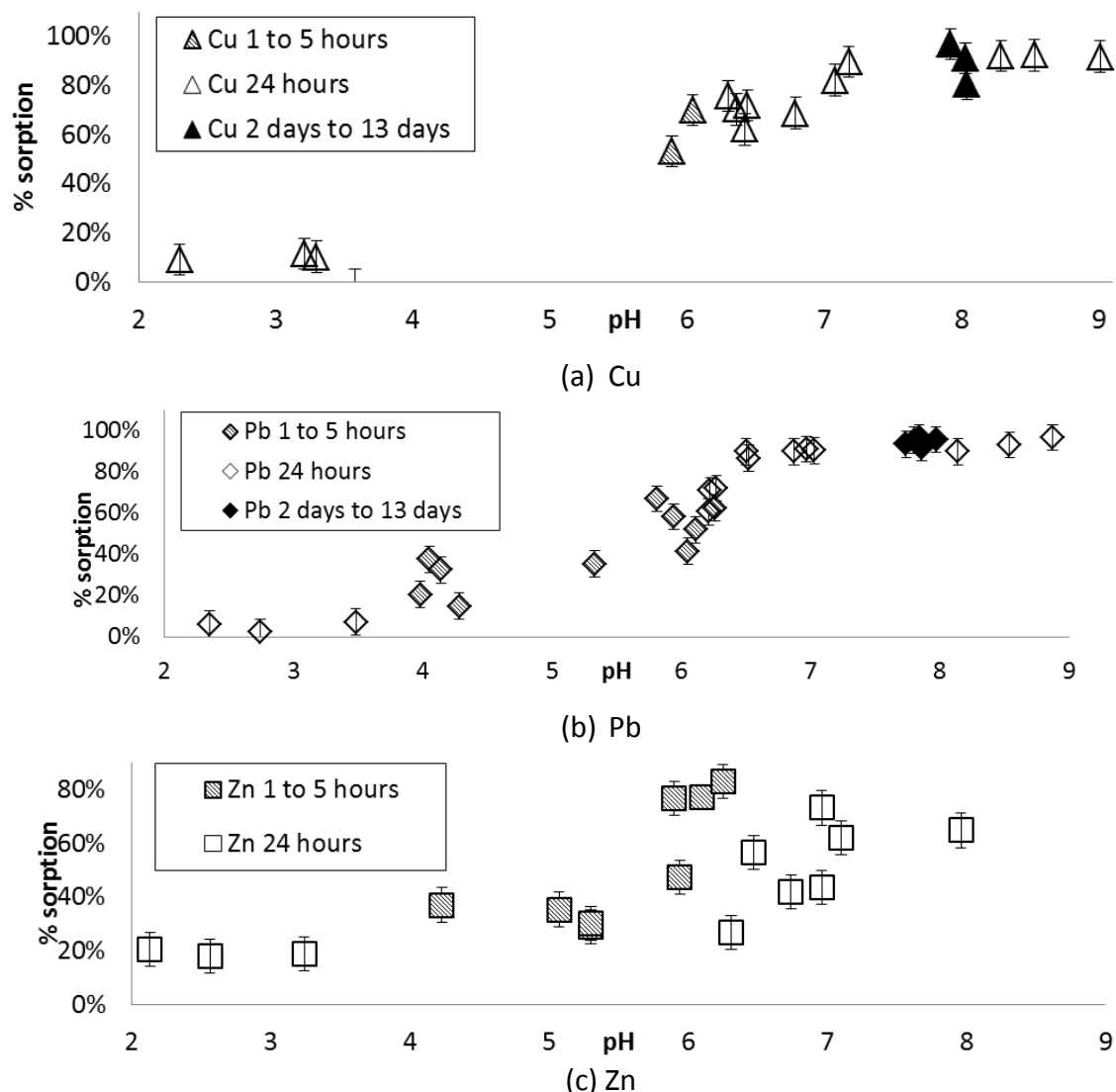
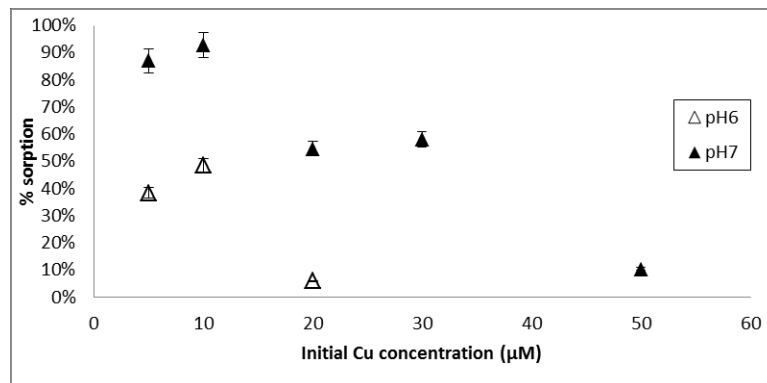


FIGURE 102: INFLUENCE OF SAND-SOLUTION CONTACT TIME ON THE SORPTION OF (A) CU, (B) PB AND (C) ZN AS A FUNCTION OF PH (EXPERIMENTAL CONDITIONS : $[\text{Cu}]_{\text{TOT}} = [\text{Zn}]_{\text{TOT}} = [\text{Pb}]_{\text{TOT}} = 1.5\mu\text{M}$, SAND/SOLUTION RATIO = 1G.L-1, TC=1H TO 13 DAYS).

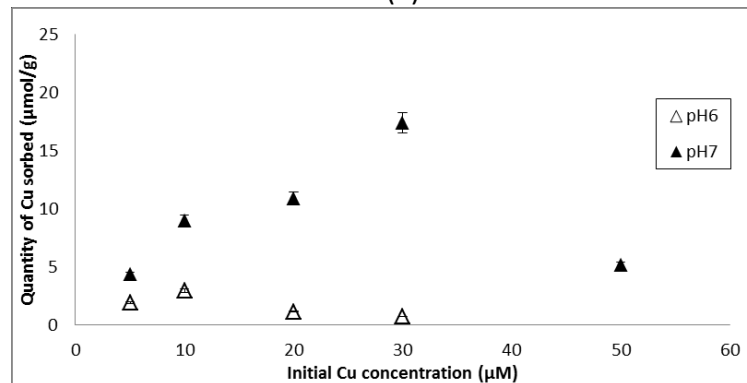
10.3.2.4. Effect of metal concentration on metal sorption

Figure 103 and Figure 104 present the influence of initial Cu and Pb concentration (respectively) on the sand #1 sorption for pH6 and pH7. Results are not available for Zn because we didn't succeed to reach the adequate final pH during the experiments. Quantities of Cu sorbed per gram of sand (Figure 103) are increasing until $30\mu\text{M}$ of initial concentration at pH7 and $10\mu\text{M}$ at pH6 and yet the sorption percentages decrease for higher concentrations from $10\mu\text{M}$ initial concentration at both pH. These observations suggests a progressive saturation of hydroxyl functional groups with firstly strong and then weak affinity for Cu (Bradbury and Baeyens, 1999; Strawn et al., 2004) and/or the formation of

surface complexes. Sorption calculations show that there is no possible Cu precipitation at pH6 but at pH7 the increasing Cu sorption can be caused partially by precipitation on copper carbonates $\text{Cu(II)}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(\text{s})$ (from 25% at $10\mu\text{M}$ Cu initial concentration to 47% at $50\mu\text{M}$). Pb sorption behavior is similar to Cu until $20\mu\text{M}$ initial concentration (Figure 104): sorption percentages and quantities of Pb sorbed increase with the initial concentration and are higher at pH7 than at pH6. As for Cu, no mineral formation is possible at pH6 whereas $\text{Pb(II)}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{s})$ precipitation could participate to Pb removal at pH7 (from 25% at $10\mu\text{M}$ Pb initial concentration to 32% at $50\mu\text{M}$ according to speciation calculations). Furthermore, as the pH level increases the concentration of hydrogen ions as competitors for sorption sites on sand decreases and leads to an increase of the amounts of sorbed Pb (Sprynskyy et al., 2006). Sand affinity for Pb is higher than for Cu: at pH6 and $5\mu\text{M}$ initial concentration (no precipitation possible), the sand sorption capacity is equal to $1.9\pm 0.1\mu\text{mol}$ per gram of sand for Cu and $3.1\pm 0.2\mu\text{mol}$ for Pb.

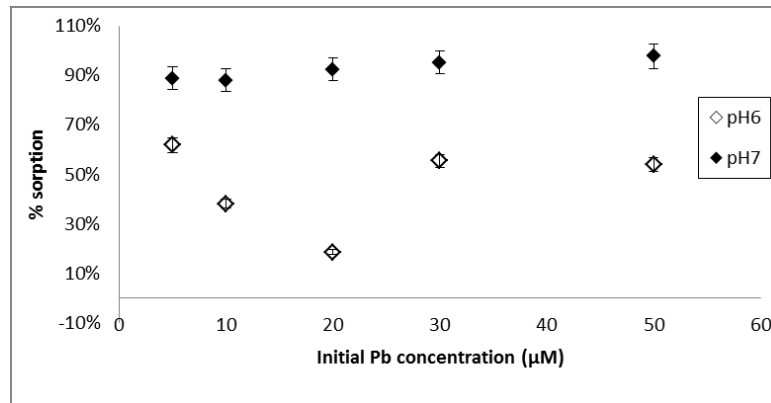


(a)

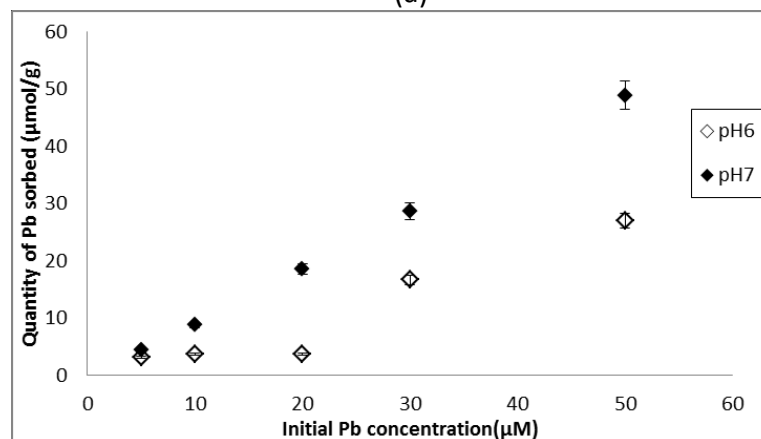


(b)

FIGURE 103 : INFLUENCE OF INITIAL CU CONCENTRATION ON SORPTION ON SAND. RESULTS ARE PRESENTED AS (A) QUANTITY OF CU SORBED AND (B) PERCENT OF CU SORBED ON SAND FOR TWO PH VALUES (6 AND 7). THE RATIO SOIL/SOLUTION IS 1G/L.



(a)



(b)

FIGURE 104 : INFLUENCE OF INITIAL PB CONCENTRATION ON SORPTION ON SAND. RESULTS ARE PRESENTED AS (A) QUANTITY OF PB SORBED AND (B) PERCENT OF PB SORBED ON SAND FOR TWO PH VALUES (6 AND 7). THE RATIO SOIL/SOLUTION IS 1G/L.

10.4. Discussion and Conclusion

10.4.1. Mechanisms of metal sorption

At trace concentration ($<20\mu\text{M}$) and for pH lower than 7.5, Pb and Cu are involved in the formation of surface complexes on high and weak energy sites. The surface of the sand consists of several distinct types of sorption sites with varying affinities as reported by (Benjamin and Leckie, 1981). In our case, sorption sites are probably hydroxyl groups provided by iron oxides. Many authors reported ferrol -Fe-OH surfaces as Cu and Pb strong binding sites (Ainsworth et al., 1994; Davies and Bavor, 2000; Strawn et al., 2004). The global affinity for these sorption sites attends the following order: $\text{Pb}=\text{Cu}>\text{Zn}$, consistently with the sequential extractions results showing that Pb is mainly trapped by surfaces of Fe/Mn-oxihydroxides (not Cu). Strawn et al. (2004) reported that Cu forms dimers on the surface of smectite with a structural configuration similar to Cu acetate and Morton et al. (2001) showed that Cu precipitate on the surface of montmorillonite with an arrangement similar to the $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mineral. Roe et al. (1991) demonstrated that at low concentrations (2mM) Pb forms monomeric and inner-sphere surface complexes whereas it forms surface polymers at

higher concentrations (30mM) on goethite. For higher concentrations ($>20\mu\text{M}$) and neutral pH, Pb sorption is also caused by the precipitation of $\text{Pb}(\text{II})_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{s})$. On the contrary, at acidic pH (<5), Zn is mainly involved in ion exchange and/or compensation of negative charges at the surface of sand (limited to $0.5\mu\text{mol/g}$ of sand). This result is consistent with sequential extraction showing that Zn is partially bound to the exchangeable fraction. Then, the sand is made of illite and chlorite, which are built with negatively charged phyllosilicate layers. (Scheinost et al., 2002) showed that Zn is a substitute for Al in trioctahedral Al hydroxide layers and fills vacant sites in dioctahedral Al hydroxide layers of a montmorillonite. At higher pH, Zn forms a limited number of surface complexes.

10.4.2. Implication for metal sorption on CW substrate

Sand sorption by iron and manganese oxides is limited to $3\mu\text{mol}$ of Pb and Cu per gram of sand at low metals concentrations. Under the CW conditions (low metals concentrations and neutral pH), Cu and Pb removal efficiencies are above 90%. The ageing of the pond may cause an increase of the metals concentrations in the CW incoming water and so a decrease of the removal efficiency by the sand until $10\mu\text{M}$. The Zn sorption capacity of sand at interlayer sites is limited to $0.5\mu\text{mol}$ of Zn per gram of sand for the concentration observed in input of the CW (ca. $5\mu\text{M}$) and the sorption of Zn on strong sites of the sand is limited compared to Pb and Cu. Thus Zn is potentially desorbable from the sand surface to the infiltrated water in the CW. This partly explains the Zn accumulation up to 20 cms in depth of the CW, in addition to the high Zn inputs. Contrary to previous studies showing Cu and Pb sorption on organic matter (Covelo et al., 2007a; De Matos et al., 2001), the organic fraction of the studied sand doesn't play a significant role in the metals sorption. Finally, HMs concentrations in the treatment system are far below the sand saturation and the pH7 allowed the best sorption capacities for Cu, Pb and Zn by the sand.

10.5. Que retenir du comportement de sorption des métaux par le filtre planté de roseaux ?

Les **mécanismes de sorption du plomb, du zinc et du cuivre sur le sable** sont similaires et mettent en jeu les oxyhydroxydes de Fe et de Mn du sable en place à faibles concentrations et à pH inférieurs à 7,5 : à plus fortes concentrations, ces métaux précipitent sous forme de complexes solides. Le Zn présente quant à lui un comportement de sorption différent : il est impliqué dans des échanges ioniques ou de compensation de charge à la surface du sable à pH très acides. A pH plus élevé (>5), le Zn forme des complexes de surface, mais en nombre limité. Ainsi, l'affinité du sable pour les métaux suit l'ordre suivant : Cu-Pb>Zn.

Dans les conditions physico-chimiques du filtre (faibles concentrations et pH neutre à basique), l'efficacité de sorption du sable est supérieure à 90% pour le Cu et le Pb. L'augmentation des concentrations en métaux, causée par le vieillissement du filtre, provoquera une diminution des capacités de sorption du sable. Les concentrations actuelles de Zn dans le filtre suggèrent un début de saturation du sable. Mais l'altération modérée du sable n'influence pas ses capacités à retenir les métaux. Enfin, la matière organique du sable ne joue pas un rôle significatif dans la sorption des métaux.

Chapitre 11 - Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts

11. Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts	306
11.1. Modélisation des charges de micropolluants issues des rejets pluviaux stricts d'un bassin versant résidentiel urbain	306
11.1.1. Occupation du bassin versant	306
11.1.2. Charge de micropolluants en sortie du bassin versant	306
11.1.3. Comparaison avec les données expérimentales	307
11.2. Modélisation des écoulements verticaux sub-surfaciques dans un filtre planté de roseaux et analyse de sensibilité par différentiation automatique	310
11.2.1. Vérification du modèle	310
11.2.2. Analyse de la sensibilité de la pression en eau aux paramètres K_s , α et n ..	315
11.2.3. Calage des paramètres hydrodynamiques	320
11.2.4. Conclusion	321
11.3. Que retenir de la modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts ?	323

11. Modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts

Ce chapitre présente les résultats du développement (i) d'un modèle simulant des charges de métaux totaux et de HAP en sortie du bassin versant, à partir de son occupation du sol déterminée par SIG, de la hauteur des pluies et de concentrations en micropolluants par type d'occupation du sol et (ii) d'un modèle des écoulements verticaux dans le filtre planté de roseaux avec vérification, calage partiel et analyse de sensibilité.

11.1. Modélisation des charges de micropolluants issues des rejets pluviaux stricts d'un bassin versant résidentiel urbain

11.1.1. Occupation du bassin versant

La surface totale du bassin versant est occupée par 64% de jardins, terre cultivée et surface enherbée, 26% de route et 10% de toits avec descentes en zinc.

TABLE 77 : TYPE DE SURFACE DU BASSIN VERSANT ET COEFFICIENT DE RUISSELLEMENT ASSOCIES SELON LA NOMENCLATURE DE (GÖBEL ET AL., 2007)

Type de surface	Jardins, terre cultivée, herbe	Toits (tuiles, fibres ciment, bitume, béton, verre) avec descentes en zinc	Route de service	Total
Superficie (m ²)	14 097	2 260	5 804	22 161
Coefficient de Ruissellement	0,15	0,9	0,8	-

11.1.2. Charge de micropolluants en sortie du bassin versant

105 événements pluvieux déversants dans le système ont été considérés pour la modélisation des flux. Les valeurs moyennes, minimum et maximum des charges en métaux et HAP et les facteurs correctifs sont présentées dans la Table 78. Les valeurs pour les 105 événements pluvieux sont présentées en Annexe 16.

TABLE 78: VALEURS MOYENNE, MINIMUM ET MAXIMUM DES CHARGES EN METAUX, EN HAP ET DES FACTEURS CORRECTIFS (FC =VOLUME MESURE/VOLUME THEORIQUE) POUR LES 105 EVENEMENTS PLUVIEUX

	Zn(mg)	Cr (mg)	Cu (mg)	Pb (mg)	Ni (mg)	Cd(mg)	Somme HAP (mg)	FC
Moyenne	15942,9	167,7	2020,0	2189,9	213,0	29,0	62253,5	0,53
Minimum	592,9	6,2	75,1	81,4	7,9	1,1	2315,0	0,04
Maximum	211158,8	2220,9	26754,2	29004,5	2821,0	384,2	824527,7	7,53

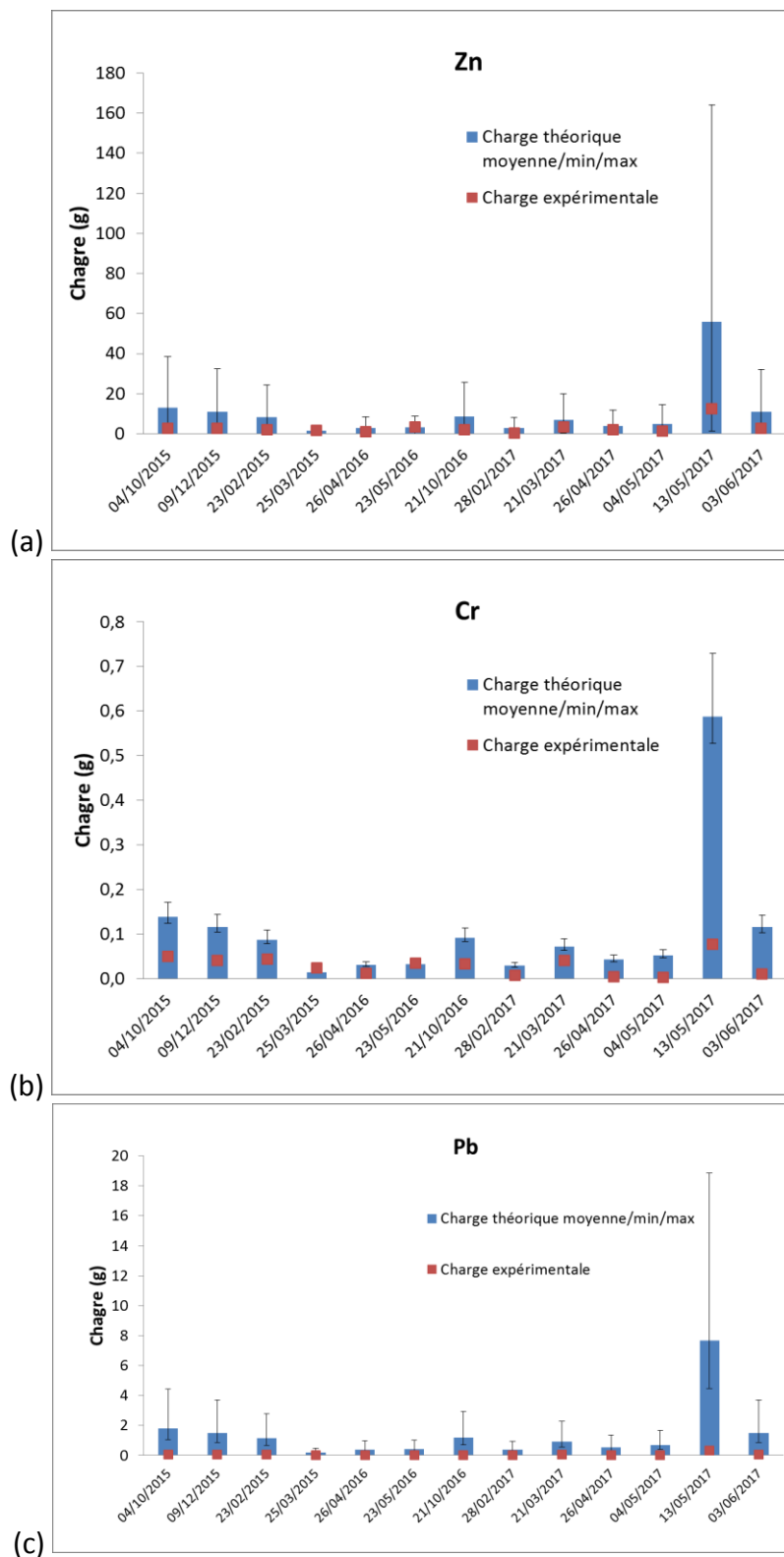
Les volumes déversés dans la mare pour les 105 événements déversants valent en moyenne 24m³ et varient de 0,9 à 320m³. Les charges de micropolluants théoriques calculées à partir de ces volumes quant à eux ont des ordres de grandeur variés. Le zinc tout d'abord est présent en très grande quantité avec une moyenne de 16g, de même que la somme des HAP avec 62g présents dans les eaux pluviales. Le plomb et le cuivre sont moins présents avec une charge moyenne dans la pluie de 2g. Le nickel, le chrome et le cadmium sont présents

en quantités bien inférieures avec des charges moyennes respectives de 213mg, 168mg et 29mg. Les facteurs correctifs sont en moyenne égaux à 0,53. Cela signifie qu'en moyenne les volumes d'eaux pluviales ruisselés sont surestimés de moitié par rapport à la réalité. Le volume d'eau ruisselé théorique est surestimé par rapport au volume d'eau mesuré pour 97 événements pluvieux. Seulement 8 événements pluvieux présentent un facteur correctif supérieur à 1 (volume d'eau ruisselé théorique sous-estimé).

Ainsi la présence des micropolluants dans les eaux pluviales à partir des charges massiques théoriques peut être classée de la manière suivante : HAP > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Cd.

11.1.3. Comparaison avec les données expérimentales

Les charges de micropolluants théoriques sont comparées aux charges en entrée du système de traitement calculées à partir des 13 campagnes analytiques. Les résultats sont présentés dans la Figure 105. Trois charges théoriques différentes sont calculées pour chaque événement et chaque micropolluant : une charge moyenne (en bleu sur les graphiques), minimum et maximum (écart-types). Ces charges ont été calculées à partir des valeurs moyenne, minimale et maximum de concentrations mesurées dans les eaux pluviales en Zn et HAP par type de surface fournies par Göbel et al. (2007). Les valeurs mesurées dans les eaux pluviales lors des campagnes de prélèvement, et l'erreur associée, sont en rouge et vert dans les graphiques.



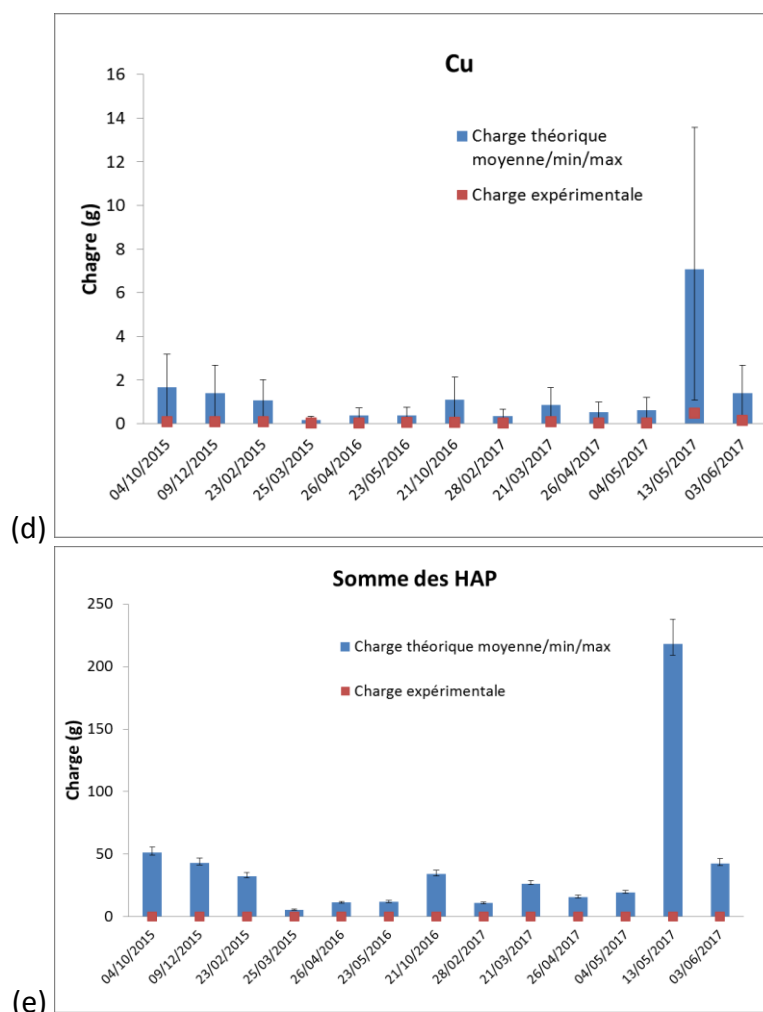


FIGURE 105 : COMPARAISON ENTRE LES CHARGES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES (A) DU ZN ET (B) DE LA SOMME DES HAP POUR 9 EVENEMENTS PLUVIEUX PRELEVES

Les charges de Zn sont bien évaluées pour les 13 évènements pluvieux : les charges expérimentales sont comprises entre les charges minimum et moyennes théoriques (Annexe 17). Au contraire, les charges théoriques des autres métaux (Cr, Pb, Cu) et de la somme des HAP, qui sont présents en plus faibles concentrations dans les eaux pluviales, sont largement surestimées par le modèle (erreurs relatives supérieures à 90%, Annexe 17). Néanmoins, le modèle évalue correctement les charges en Cr lors de deux évènements pluvieux (25/03/2016 et 23/05/2016). Ces évènements pluvieux sont caractérisés par des facteurs correctifs faibles (respectivement 0,086 et 0,048, la moyenne des facteurs correctifs étant égale à 0,8). Cela signifie que les volumes ruisselés théoriques sont largement surestimés.

Ainsi, les résultats expérimentaux pour le zinc, ainsi que pour le Cr dans certains cas, sont semblables dans la tendance qualitative très générale à ceux de la modélisation. Pour le Pb le Zn et la somme des HAP, les ordres de grandeur de la modélisation sont largement surestimés. Le modèle mériterait donc d'être perfectionné et d'intégrer de valeurs bibliographiques d'émission, mieux adaptées au bassin versant étudié.

11.2. Modélisation des écoulements verticaux sub-surface dans un filtre planté de roseaux et analyse de sensibilité par différentiation automatique

11.2.1. Vérification du modèle

La vérification du modèle mécaniste est réalisée via la comparaison des résultats de simulations obtenus et ceux de Pan and Wierenga (1995). Ils sont présentés dans les Figure 106 à Figure 108. Les résultats démontrent que la méthode de résolution développée est numériquement robuste pour tous les cas de saturation (milieux très secs à saturés), pour des milieux aussi bien homogènes qu'hétérogènes et avec des conditions aux limites de Neumann ou de Dirichlet. De plus, les distributions des pression et des teneurs en eau sont en accord avec les résultats de Pan and Wierenga (1995b).

11.2.1.1. Milieu hétérogène et conditions de Neumann

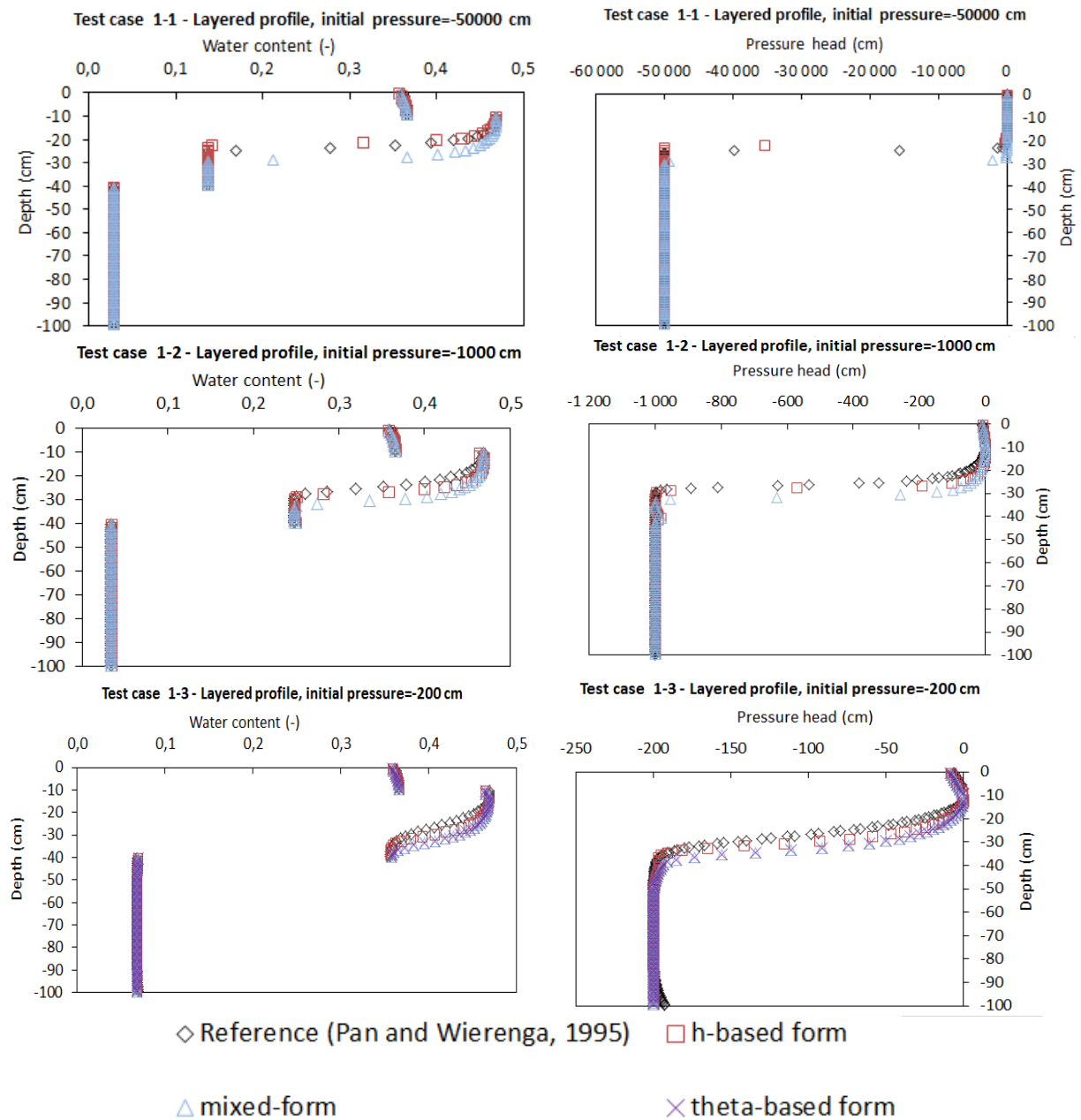


FIGURE 106 : CAS TESTS 1-1 A 1-3 (CONDITIONS AUX LIMITES DE NEUMANN)- DISTRIBUTION DES PRESSIONS (GAUCHE) ET DES TENEURS EN EAU (DROITE). LES RESULTATS DE PAN AND WIERENGA (1995) (LOSANGE) SONT COMPARES AVEC NOS RESULTATS (CARRE POUR LA FORME EN PRESSION, TRIANGLE POUR LA FORME MIXTE ET CROIX POUR LA FORME EN TENEUR EN EAU).

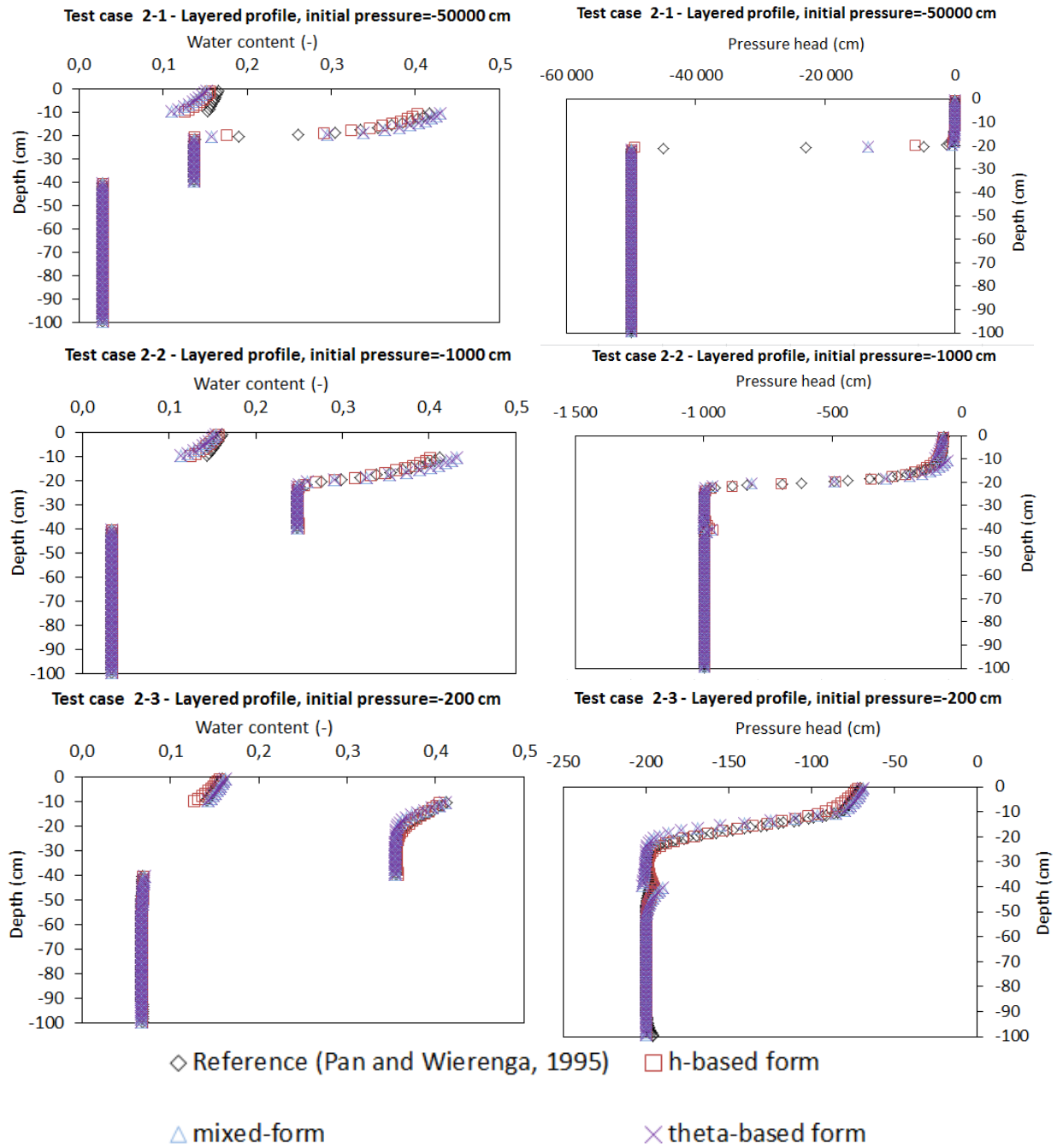


FIGURE 107 : CAS TESTS 2-1 A 2-3 (CONDITIONS AUX LIMITES DE NEUMANN)- DISTRIBUTION DES PRESSIONS (GAUCHE) ET DES TENEURS EN EAU (DROITE). LES RESULTATS DE PAN AND WIERENGA (1995) (LOSANGE) SONT COMPARES AVEC NOS RESULTATS (CARRE POUR LA FORME EN PRESSION, TRIANGLE POUR LA FORME MIXTE ET CROIX POUR LA FORME EN TENEUR EN EAU).

11.2.1.2. Milieu uniforme et conditions de Dirichlet

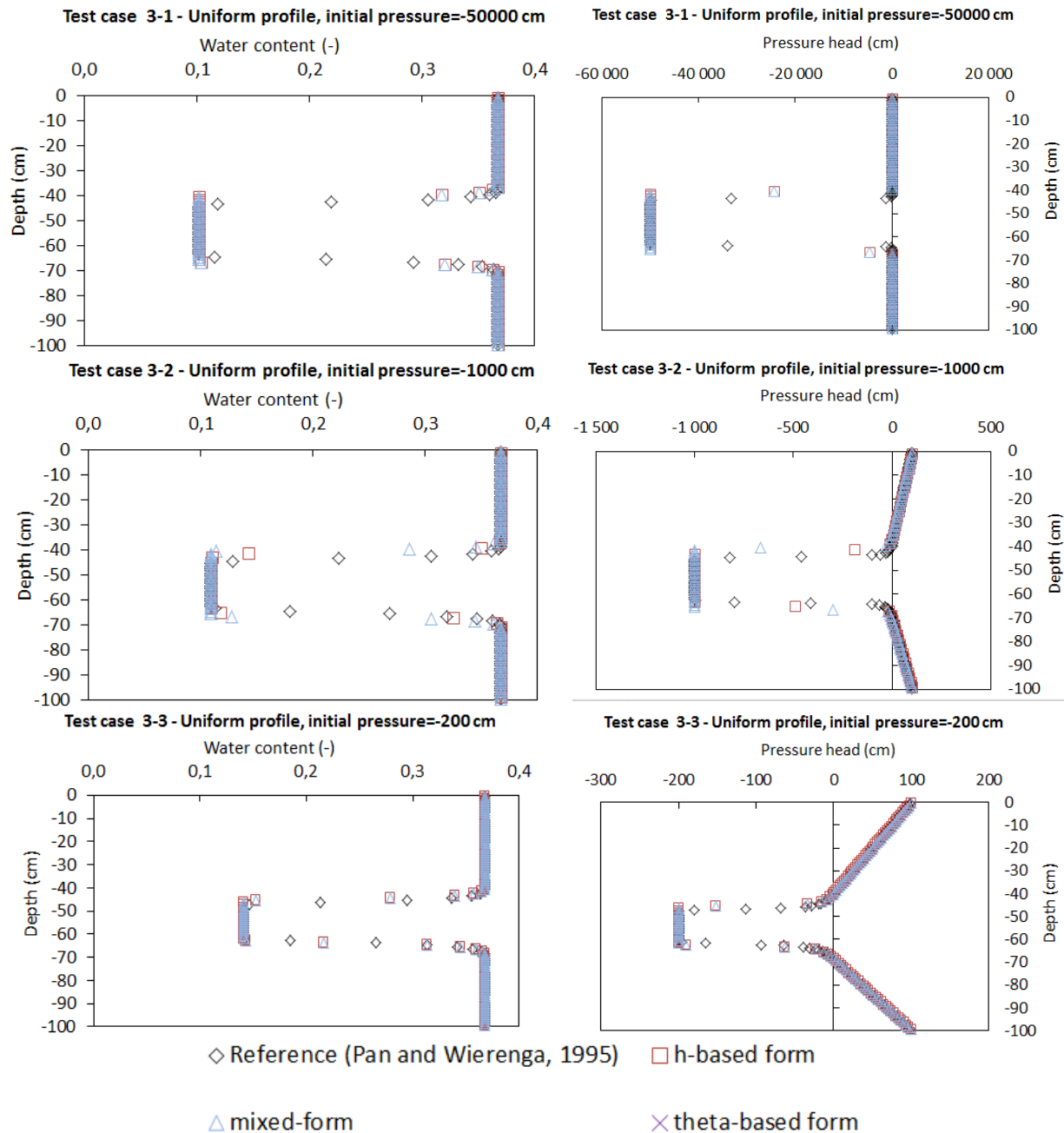


FIGURE 108 : CAS TESTS 3-1 A 3-3 (CONDITIONS AUX LIMITES DE NEUMANN)- DISTRIBUTION DES PRESSIONS (GAUCHE) ET DES TENEURS EN EAU (DROITE). LES RESULTATS DE PAN AND WIERENGA (1995) (LOSANGE) SONT COMPARES AVEC NOS RESULTATS (CARRE POUR LA FORME EN PRESSION, TRIANGLE POUR LA FORME MIXTE ET CROIX POUR LA FORME EN TENEUR EN EAU).

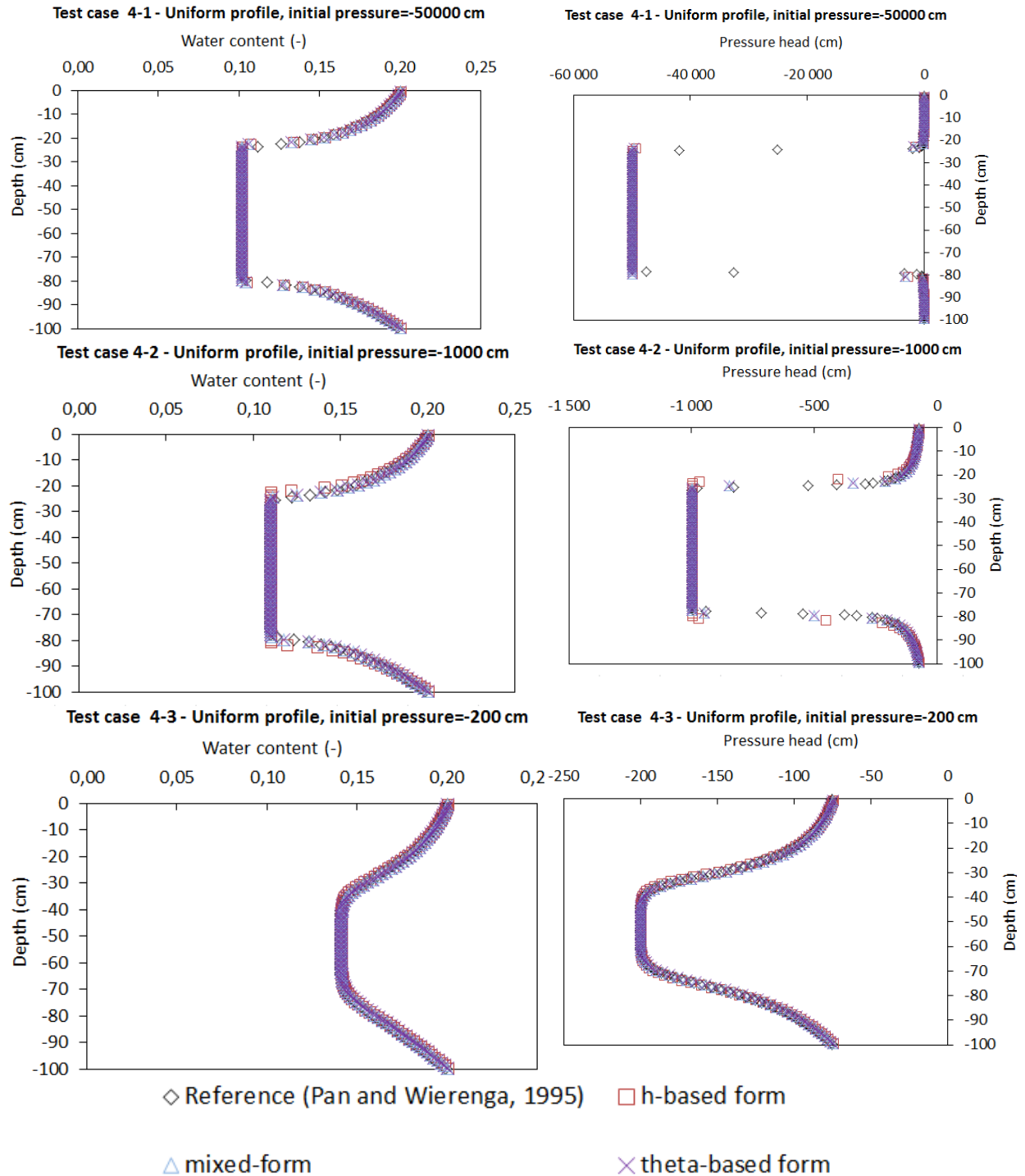


FIGURE 108 : CAS TESTS 4-1 A 4-3 (CONDITIONS AUX LIMITES DE NEUMANN)- DISTRIBUTION DES PRESSIONS (GAUCHE) ET DES TENEURS EN EAU (DROITE). LES RESULTATS DE PAN AND WIERENGA (1995) (LOSANGE) SONT COMPARES AVEC NOS RESULTATS (CARRE POUR LA FORME EN PRESSION, TRIANGLE POUR LA FORME MIXTE ET CROIX POUR LA FORME EN TENEUR EN EAU).

11.2.1.3. Comparaison quantitative des résultats

La Table 79 résume les erreurs relatives et la somme de leur carré entre nos résultats et ceux de Pan et Wierenga pour chaque forme de l'équation de Richards. Les erreurs relatives les plus élevées sont observées pour la forme mixte de l'équation de Richards. C'est la forme en pression de l'équation de Richards qui présente les plus faibles erreurs relatives avec les résultats de Pan et Wierenga. De plus, tous les cas (saturés ou non-saturés) peuvent être simulés avec la forme en pression alors que les cas initialement saturés ne peuvent pas être simulés avec la forme en Θ (cas test 1-1, 1-2, 3-1, 3-2 et 3-3).

Par la suite, l'étude de sensibilité et le calage seront effectués avec la forme en h de l'équation de Richards, qui présente les plus faibles erreurs relatives avec les résultats de Pan et Wierenga et qui permet de simuler tous les cas test.

TABLE 79 : ERREURS RELATIVES ET SOMMES DU CARRE DES ERREURS RELATIVES POUR CHAQUE FORME DE RESOLUTION DE L'EQUATION DE RICHARDS

Erreur relative	Forme en h	Forme en Θ	Forme mixte
Minimum	-33%	-34%	-56%
Moyenne	-3%	-1%	-3%
Maximum	25%	32%	56%
Ecart-type	5%	10%	14%
SCER	Forme en h	Forme en Θ	Forme mixte
Moyenne	3,73E-03	1,20E-02	1,14E-02
Ecart-type	3,93E-03	2,00E-02	1,83E-02

11.2.2. Analyse de la sensibilité de la pression en eau aux paramètres K_s , α et n

Les paramètres physiques et semi-empiriques des modèles de Van Genuchten (1980) et Mualem (1976) dépendent du type de sol choisi. Les fonctions hydrodynamiques simulées peuvent donc être modifiées selon l'erreur commises sur le choix de ces paramètres. Ainsi, dans la suite, la sensibilité de la pression en eau aux variations des paramètres du sol K_s , α et n a été calculée pour chaque cas-test et pour chaque nœud du maillage. Les résultats sont présentés dans les Figure 109, Figure 110, Figure 111 et Figure 112.

Une sensibilité très forte est observée pour tous les paramètres au niveau des nœuds proches du front de saturation. Pour le cas des conditions aux limites de Dirichlet, où les charges identiques sont imposées aux deux limites, on observe une dissymétrie de la sensibilité de la pression en eau le long du profil. Pour chaque simulation, la sensibilité la plus élevée est obtenue pour des conditions initiales de sols extrêmes (proche de la saturation (-200cm) ou très sec (-50 000cm)). Par ailleurs l'on peut constater qualitativement que la sur-estimation de +10% ou la sous-estimation de -10% d'un paramètre du modèle n'induirait pas nécessairement la même tendance du biais sur la pression en eau dans un cas

comme dans l'autre. Le sens d'évolution du biais sur la pression en eau dépendra donc aussi des conditions aux limites et de saturation.

11.2.2.1. Milieu hétérogène et conditions de Neumann

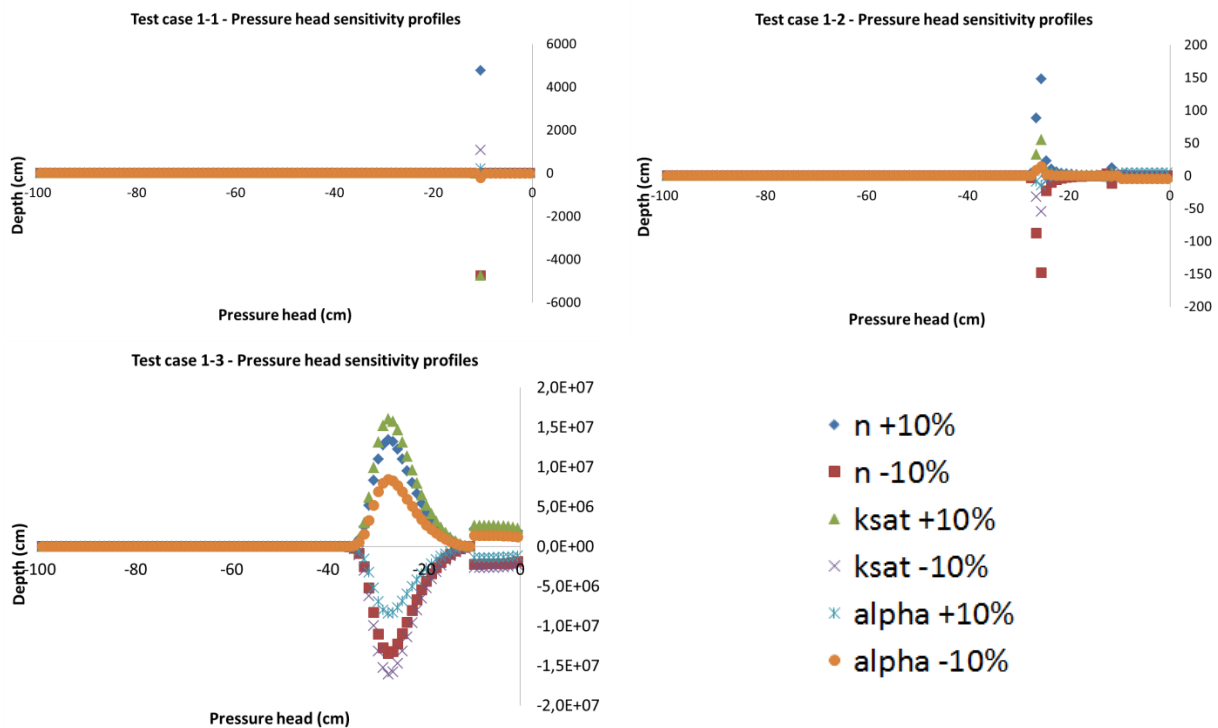


FIGURE 109 : ANALYSE DE LA SENSIBILITE DE LA PRESSION EN EAU A UNE VARIATION DE $\pm 10\%$ DE KS ($\partial H / (\partial K_S)$), ALPHA ($\partial H / \partial \alpha$) ET N ($\partial H / \partial N$) LE LONG DU DOMAINE POUR LES CAS 1-1 A 1-3)

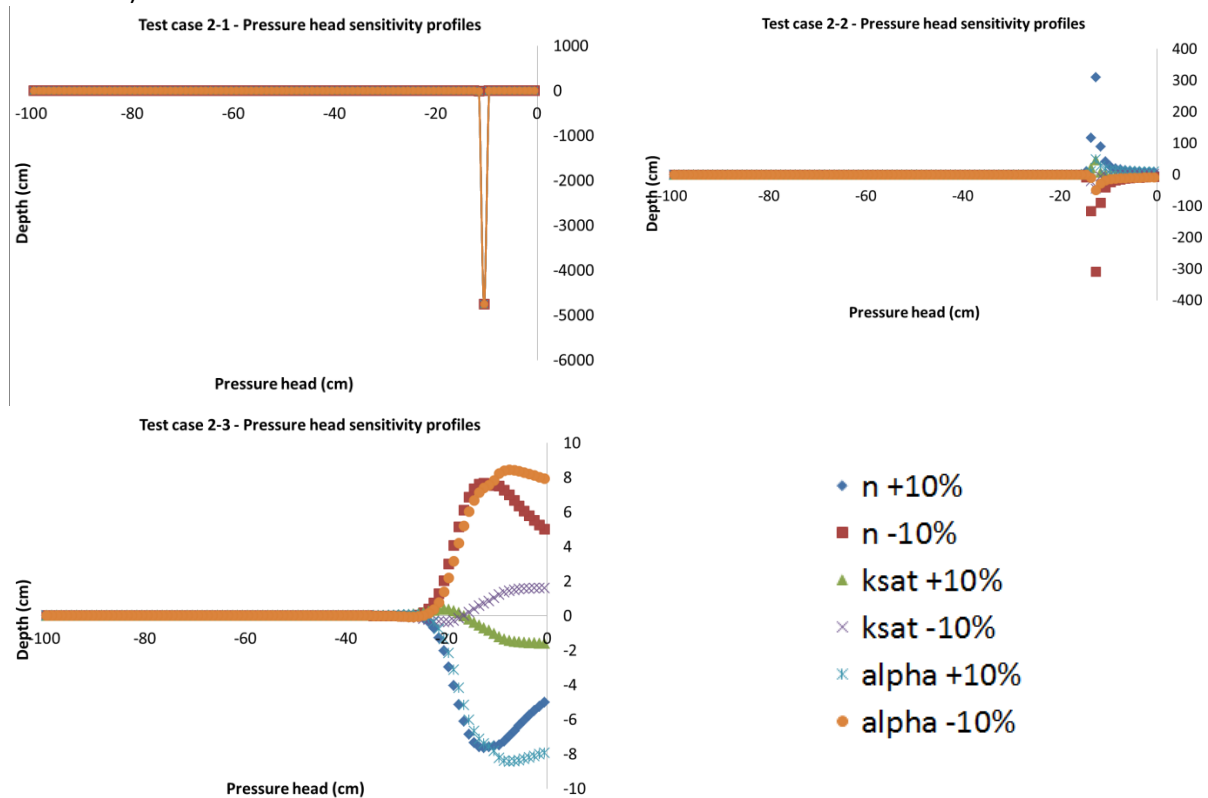


FIGURE 110 : ANALYSE DE LA SENSIBILITE DE LA PRESSION EN EAU A UNE VARIATION DE $\pm 10\%$ DE KS ($\partial H / (\partial K_S)$), ALPHA ($\partial H / \partial \alpha$) ET N ($\partial H / \partial N$) LE LONG DU DOMAINE POUR LES CAS 2-1 A 2-3)

11.2.2.2. Milieu uniforme et conditions de Dirichlet

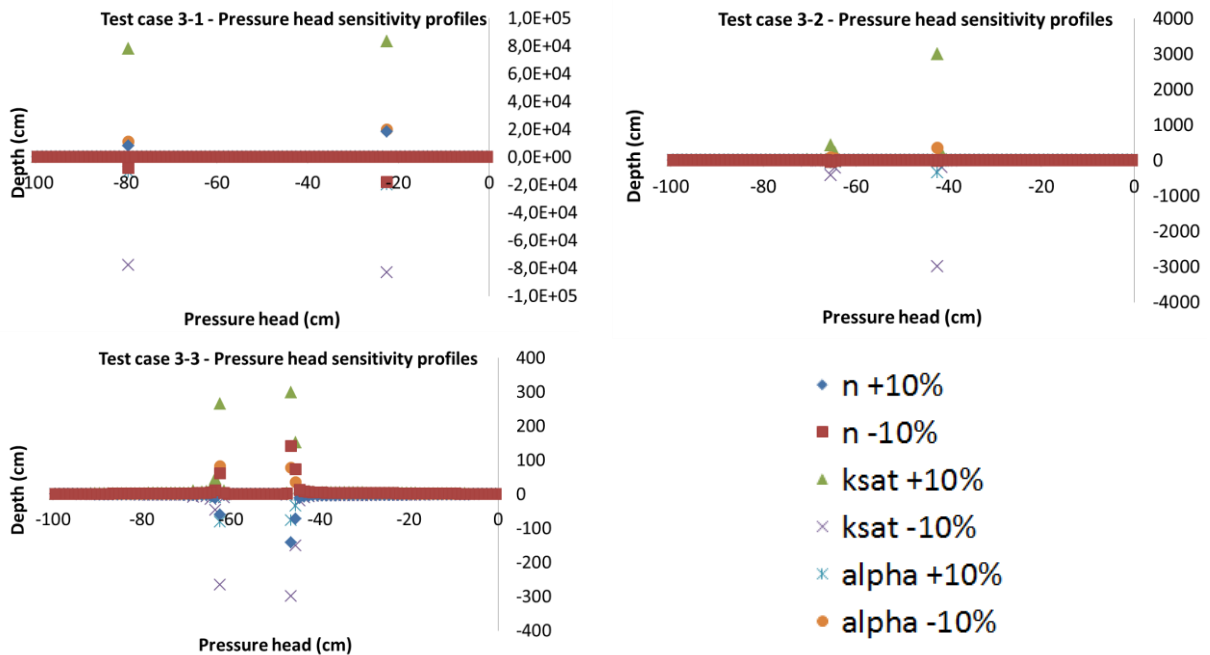


FIGURE 111 : ANALYSE DE LA SENSIBILITE DE LA PRESSION EN EAU A UNE VARIATION DE $\pm 10\%$ DE KS ($\partial H / (\partial K_S)$), ALPHA ($\partial H / \partial \alpha$) ET N ($\partial H / \partial N$) LE LONG DU DOMAINE POUR LES CAS 3-1 A 3-3)

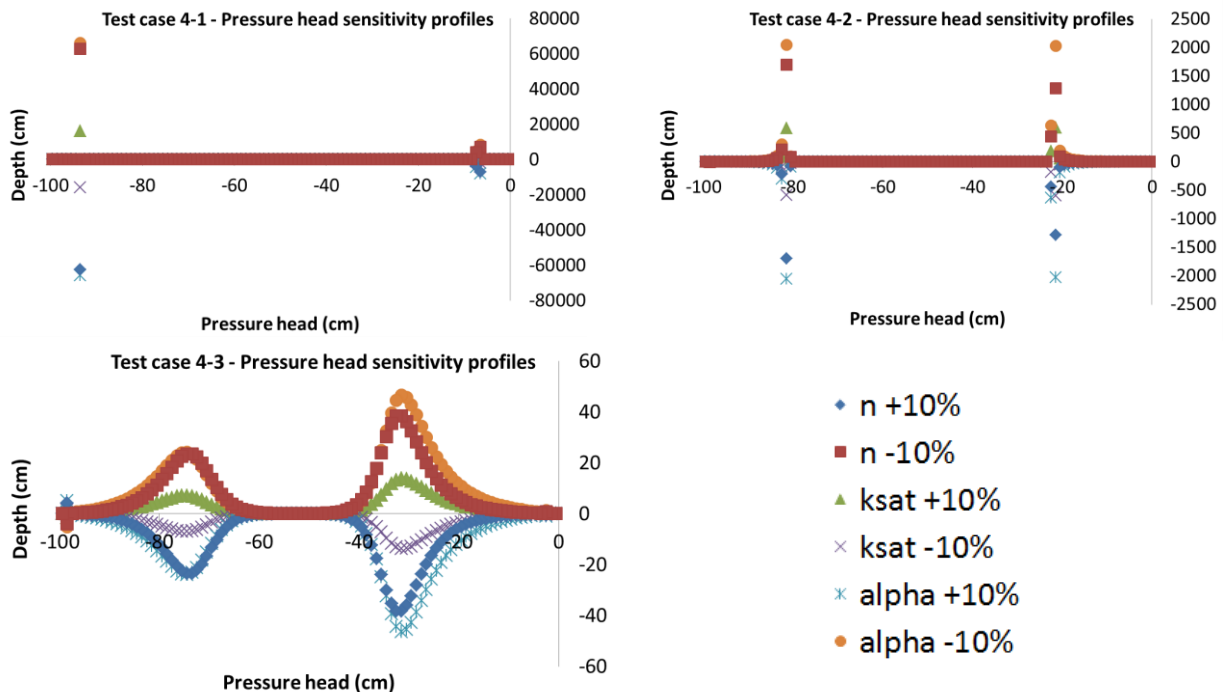


FIGURE 112 : ANALYSE DE LA SENSIBILITE DE LA PRESSION EN EAU A UNE VARIATION DE $\pm 10\%$ DE K_s ($\partial H / \partial K_s$), ALPHA ($\partial H / \partial \alpha$) ET N ($\partial H / \partial N$) LE LONG DU DOMAINE POUR LES CAS 4-1 A 4-3)

11.2.2.3. Comparaison quantitative des résultats

Le résumé de la sensibilité de la pression en eau aux variations de $\pm 10\%$ de K_s , α et n est présenté en Table 80.

Le cas 1-3 présente les plus grandes sensibilités de la pression en eau. Par exemple, une augmentation de 10% de K_s entraîne un $\partial h / \partial K_s$ égal à 1882560, soit un résultat non physique.. Dans ce cas, l'état initial de la colonne de sol est proche de la saturation (-200cm) et le milieu est hétérogène. Pour autant, le cas 2-3 similaire au cas 1-3 (avec un débit en limite supérieure deux fois plus important) présente une très faible sensibilité de la pression, pour tous les paramètres.

K_s est le paramètre provoquant la plus grande sensibilité de la pression. En milieu hétérogène et sous condition de Neumann (1-1 à 2-3), une surestimation de K_s provoque une sous-estimation de la pression, et inversement (excepté pour le cas 2-1 où tous les variations provoquent une sous-estimation de la pression). A l'inverse, en milieu uniforme et sous conditions de Dirichlet (3-1 à 4-3), une surestimation de K_s provoque une surestimation de la pression, et inversement; ce qui est tout à fait cohérent avec le sens physique de la perméabilité à saturation du milieu poreux. En milieu uniforme et sous conditions de Dirichlet, une surestimation de α provoque une sous-estimation de la pression, et inversement. Enfin, en milieu hétérogène et sous condition de Neumann, une surestimation de n provoque une surestimation de la pression, sauf pour le cas 2-1.

Dans notre modèle, la pression en eau est donc très sensible aux variations de K_s , particulièrement dans le cas d'un milieu initialement proche de la saturation et en conditions limites de Neumann.

TABLE 80 : VALEURS MAXIMALES, MINIMALES ET MOYENNES DE LA SENSIBILITE DE LA PRESSION EN EAU ($\partial h/\partial x$) POUR UNE VARIATION DE $\pm 10\%$ DE KS, ALPHA ET N (EN BLEU : SURESTIMATION DE LA PRESSION ; EN ROSE : SOUS-ESTIMATION DE LA PRESSION).

		$\partial h/\partial x$					$\partial h/\partial x$		
Cas	Variation	Max	Min	Moy	Cas	Variation	Max	Min	Moy
1-1	ks + Δ ks	0,8	-4754,1	-48,0	3-1	ks + Δ ks	83136,3	-69,1	1595,2
	ks - Δ ks	1080,4	-1,2	10,8		ks - Δ ks	69,1	-83136,3	-1595,2
	α + $\Delta\alpha$	219,8	0,0	2,6		α + $\Delta\alpha$	19,9	-19819,4	-304,6
	α - $\Delta\alpha$	0,0	-219,8	-2,6		α - $\Delta\alpha$	19819,4	-19,9	304,6
	n + Δ n	4754,1	-0,8	48,0		n + Δ n	18270,3	-16,3	260,7
	n - Δ n	0,8	-4754,1	-48,0		n - Δ n	16,3	-18270,3	-260,7
	1-2	ks + Δ ks	54,7	-1,3		1,0	3-2	ks + Δ ks	2989,0
ks - Δ ks		1,3	-54,7	-1,0	ks - Δ ks	0,0		-2989,0	-40,4
α + $\Delta\alpha$		4,5	-14,4	0,2	α + $\Delta\alpha$	0,9		-345,2	-4,7
α - $\Delta\alpha$		14,4	-4,5	-0,2	α - $\Delta\alpha$	345,2		-0,9	4,7
n + Δ n		147,9	-2,7	3,0	n + Δ n	2,2		-51,0	-0,2
n - Δ n		2,7	-147,9	-3,0	n - Δ n	2,2		-51,0	-0,2
1-3		ks + Δ ks	16048076,1	0,0	1882559,0	3-3		ks + Δ ks	298,7
	ks - Δ ks	0,0	-16048076,1	-1882559,0	ks - Δ ks		0,0	-298,7	-10,2
	α + $\Delta\alpha$	0,0	-8419474,0	-987667,0	α + $\Delta\alpha$		0,0	-81,4	-2,2
	α - $\Delta\alpha$	8419474,0	0,0	987667,0	α - $\Delta\alpha$		81,4	0,0	2,2
	n + Δ n	13429145,6	0,0	1575338,5	n + Δ n		0,0	-141,3	-4,6
	n - Δ n	0,0	-13429145,6	-1575338,5	n - Δ n		141,3	0,0	4,6
	2-1	ks + Δ ks	0,8	-4754,1	-48,0		4-1	ks + Δ ks	16049,0
ks - Δ ks		0,8	-4754,1	-48,0	ks - Δ ks	4,4		-16049,0	-191,5
α + $\Delta\alpha$		0,8	-4754,1	-48,0	α + $\Delta\alpha$	18,7		-66075,7	-787,6
α - $\Delta\alpha$		0,8	-4754,1	-48,0	α - $\Delta\alpha$	66075,7		-18,7	787,6
n + Δ n		0,8	-4754,1	-48,0	n + Δ n	28,6		-62622,3	-735,5
n - Δ n		0,8	-4754,1	-48,0	n - Δ n	62622,3		-28,6	735,5
2-2		ks + Δ ks	44,9	-1,7	0,6	4-2		ks + Δ ks	593,6
	ks - Δ ks	1,7	-44,9	-0,6	ks - Δ ks		1,9	-593,6	-17,0
	α + $\Delta\alpha$	49,0	0,0	2,1	α + $\Delta\alpha$		6,4	-2049,8	-58,5
	α - $\Delta\alpha$	0,0	-49,0	-2,1	α - $\Delta\alpha$		2049,8	-6,4	58,5
	n + Δ n	309,8	0,0	7,0	n + Δ n		5,3	-1700,8	-40,4
	n - Δ n	0,0	-309,8	-7,0	n - Δ n		1700,8	-5,3	40,4
	2-3	ks + Δ ks	0,4	-1,6	-0,2		4-3	ks + Δ ks	13,9
ks - Δ ks		1,6	-0,4	0,2	ks - Δ ks	1,5		-13,9	-2,8
α + $\Delta\alpha$		8,4	-0,1	1,4	α + $\Delta\alpha$	5,1		-46,5	-9,4
α - $\Delta\alpha$		8,4	-0,1	1,4	α - $\Delta\alpha$	46,5		-5,1	9,4
n + Δ n		7,6	0,0	1,3	n + Δ n	4,1		-38,4	-7,5
n - Δ n		0,0	-7,6	-1,3	n - Δ n	38,4		-4,1	7,5

11.2.3. Calage des paramètres hydrodynamiques

Les paramètres du sol K_s , α et n ont été calés à l'aide du logiciel Hydrus. A terme, le calage des paramètres hydrodynamiques sera possible avec notre code à l'aide de Tapenade (par différentiation automatique). Un essai de calage manuel pour le mois de juillet a été réalisé pour montrer l'aptitude du code développé à simuler des cas réels. Les valeurs optimales des paramètres K_s , α et n sont présentées dans Annexe 19, le résumé des résultats dans la

Table 81. Ces résultats démontrent qu'avec le modèle Hydrus, α et K_s sont les paramètres discriminants dans les couches du filtre car leurs coefficients de variation varient de 94% (α) à 257% (K_s). La couche de sable (couche 1) est sensible à une variation de α alors, la couche de gravier grossier (couche 3) à une variation de K_s .

TABLE 81 : RESULTATS DU CALAGE DES PARAMETRES DE SOL K_s , ALPHA ET n DANS LES DEUX COUCHES DU FILTRE PLANTE DE ROSEAUX

Couche 1			
	moyenne	écart-type	CV(%)
α	0,1721	0,1647	93,5
n	2,7856	0,4270	15,3
K_s	0,0224	0,0060	26,7
Couche 3			
	moyenne	écart-type	CV(%)
K_s	0,0230	0,05833	253,6

Les résultats de simulation avec Hydrus utilisant les paramètres ajustés sont comparés avec les hauteurs d'eau mesurées au fond du filtre planté de roseaux pour 5 évènements pluvieux (Figure 113).

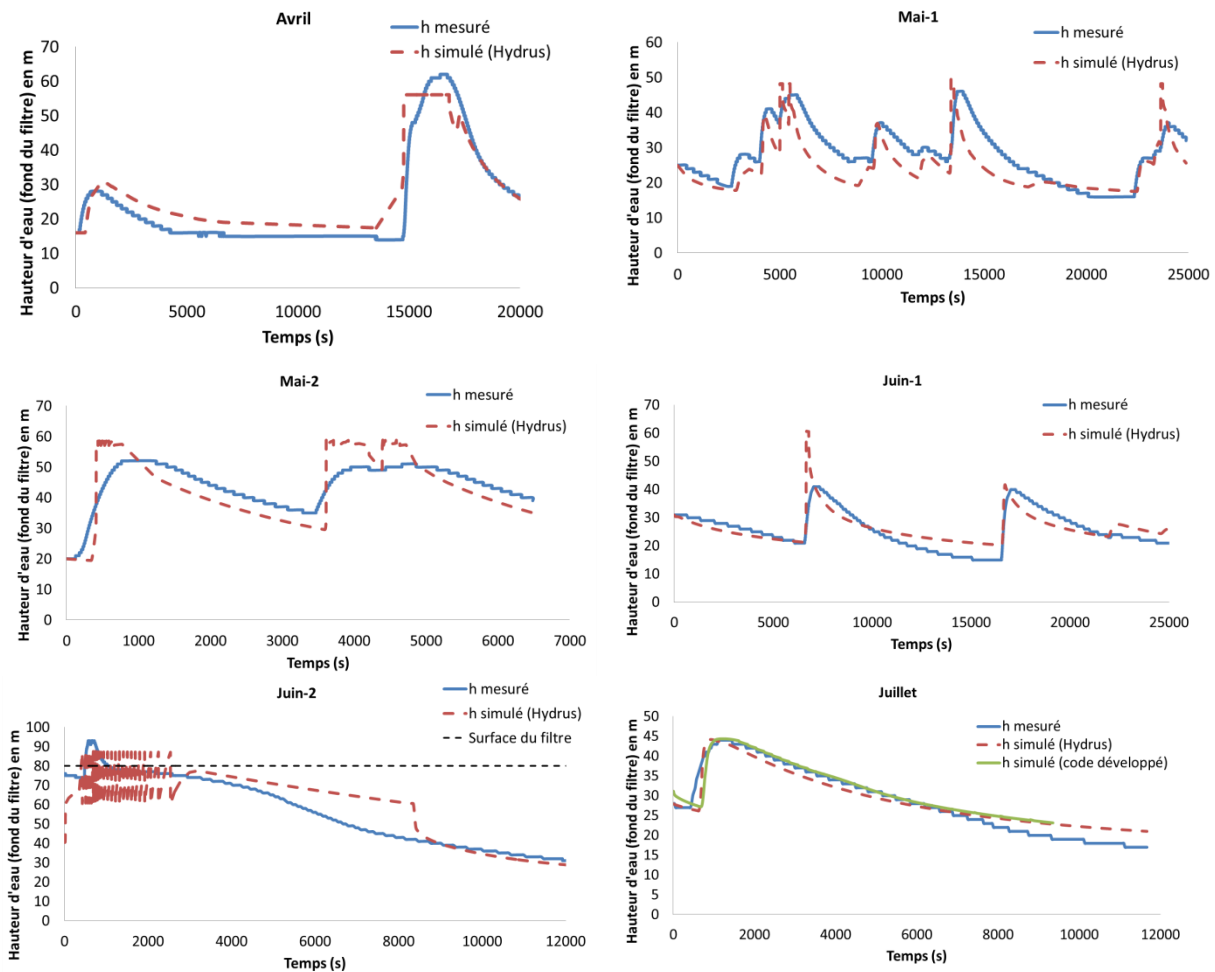


FIGURE 113:COMPARAISON ENTRE LES HAUTEURS D’EAU MESUREES IN SITU ET LES HAUTEURS SIMULEES POUR 5 EVENEMENTS PLUVIEUX AUX MOIS D’AVRIL, MAI, JUIN ET JUILLET 2013

Pour tous les mois modélisés, Hydrus représente fidèlement les variations des hauteurs d’eau mesurées au fond du filtre. Néanmoins, pour le deuxième évènement pluvieux de juin (juin-2), le logiciel a des difficultés à modéliser les hauteurs d’eau lorsqu’il y a du flacage en surface du filtre (hauteur d’eau >80cm).

Pour l’évènement du mois de juillet, les hauteurs d’eau ont été modélisées avec Hydrus (en rouge) et avec le code développé (en vert). En absence de flacage à la surface du filtre, les deux modèles représentent bien les hauteurs d’eau au fond du filtre. Ce résultat constitue une perspective encourageante pour la réalisation du calage du modèle par différenciation automatique.

11.2.4. Conclusion

Le code développé au cours de cette thèse permet de représenter fidèlement les écoulements au sein du filtre planté vertical. Les conditions initiales extrêmes dans le filtre (milieu très sec à saturé) sont prises en compte et modélisées avec succès. L’étude de sensibilité du modèle par rapport à des paramètres physiques et semi-empiriques montre

que c'est l'erreur sur la perméabilité à saturation (K_s) qui induira le plus de biais sur la pression en eau, notamment au niveau des fronts de saturation. A terme, le modèle permettra un calage automatisé des paramètres du sol. La validation du modèle avec des événements pluvieux enregistrés sur le site sera réalisée par la suite, avec prise en compte du flacage à la surface du filtre.

11.3. Que retenir de la modélisation hydrologique et mécanisme des flux générés par des rejets pluviaux stricts ?

Un modèle d'évaluation des charges en métaux et en HAP en sortie du bassin versant a été développé. Les prédictions de la charge de micropolluant en Zn (micropolluant majoritaire à l'exutoire du BV) est conforme aux analyses issues des 13 campagnes de prélèvement. En revanche, une phase de calage est encore nécessaire pour ajuster les facteurs d'émission en Cr, Pb et Cu et en HAP, qui sont pour l'instant trop élevés par rapport aux données expérimentales. A terme, ce modèle permettra d'évaluer les charges annuelles à l'exutoire d'un bassin versant, et permettre les meilleures options de gestion qualitative des eaux pluviales.

Un modèle mécaniste des écoulements verticaux dans le filtre planté de roseaux a été développé, vérifié et calé partiellement. La partie convective de l'équation de Richards est résolue à l'aide d'un schéma de Godunov et la partie diffusive à l'aide d'une méthode intégrale. Ce modèle prend en compte dans les conditions initiales les flux déversés de la mare vers le filtre, les précipitations et l'évapotranspiration. Des conditions aux limites cohérentes avec le contexte d'alimentation du filtre avec des eaux pluviales strictes ont été développées. L'automatisation du calage et la validation du modèle sont requises avant toute exploitation du modèle.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

1. Synthèse des résultats

1.1. Dans quelle mesure les rejets pluviaux stricts sont-ils pollués ?

Les rejets pluviaux stricts issus du bassin versant étudié (résidentiel urbain, 2,7ha) sont caractérisés par de faibles concentrations en MES, pollution carbonée et azotée et par de fortes concentrations en Zn (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Une grande variété de HAP est présente dans les rejets pluviaux, avec de faibles concentrations.

TABLE 82 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN POLLUANTS ET ECARTS-TYPE DANS LES REJETS PLUVIAUX

Macropollution	mg/L	Métaux totaux	µg/L	HAP	µg/L	HAP	µg/L
MES	8±6	Zn	194±69	Acénaphthène	0,01	Benzo(a)anthracène	0,06
DBO5	4±2	Pb	3±1	Benzo(a)pyrène	0,0533	Chrysène	0,05
DCO	17±7	Cu	6±2	Fluorène	0,02	Benzo(b)fluoranthène	0,035±0,035
COT	5±2	Cr	0,7±0,2	Phénanthrène	0,03±0,02	Benzo(k)fluoranthène	0,03
NH4	0,4±0,3	Co	0,13±0,06	Anthracène	0,01	Naphtalène	0,005
NO2	0,04±0,03			Fluoranthène	0,04±0,05		
NO3	3±2			Pyrène	0,03±0,04		

1.2. Quel est l'impact des variations saisonnières sur les fonctionnements hydraulique, physico-chimique et sur l'efficacité de traitement de la filière ?

Le fonctionnement de la filière de traitement, constituée d'une mare de sédimentation (28m³) suivie d'un filtre planté de roseaux (90m²), est partiellement impacté par les variations saisonnières. Les événements pluvieux (EP) impactant le système (23% du total des EP alimente la mare et 15% alimente le filtre) sont caractérisés par de fortes hauteurs de pluie et se produisent majoritairement au printemps. Les rejets pluviaux sont stockés par la mare et la filière permet une atténuation des pics de débit vers le milieu naturel comprise entre 97 et 100%. Bien que la gestion des volumes soit favorisée au printemps et en été (évaporation, évapotranspiration), l'efficacité hydraulique de la filière est constante le long de l'année.

Les charges de micropolluants dans les rejets pluviaux sont plus importantes au printemps à cause des plus fortes hauteurs de pluie mais l'efficacité de traitement de la filière est constante au cours des saisons. Les rendements massiques pour les micropolluants sont compris entre 94 et 100% (Table 83). A l'échelle de l'événement pluvieux, c'est le filtre

planté de roseaux qui retient la micropollution dissoute et particulaire. Des phénomènes de remise en suspension des micropolluants particulaires diminuent les rendements dans la mare.

TABLE 83 : RENDEMENTS MASSIQUES (%) LE LONG DE LA FILIERE DE TRAITEMENT (MIN-MAX[MOYENNE], * : RENDEMENT NON CALCULABLE)

	Mare (%)	Filtre (%)	Filière (%)	Nombre de détection (/13)
Cr dissous	87	100	100	1
Cr particulaire	-67-100 [44]	97	94-100 [97]	3
Co dissous	100	*	100	2
Co particulaire	58-100 [86]	93	97-100 [98]	3
Cu dissous	59	99	100	1
Cu particulaire	48-100[83]	99	100	3
Pb dissous	75-100 [90]	94-100 [99]	100	11
Pb particulaire	63-100 [88]	91-100 [98]	100	12
Zn dissous	100	*	100	13
Zn particulaire	100	*	100	13
Acénaphène	84-100 [97]	88-100 [94]	98-100 [99]	5
Benzo(a)pyrène	59-100 [86]	30-100[44]	93-100 [99]	11
Fluorène	100	*	100	1
Phénanthrène	38-100 [82]	97-100 [98]	98-100 [100]	9
Anthracène	59-100 [84]	94-100 [97]	98-100 [99]	6
Fluoranthène	100	*	100	1
Pyrène	100	*	100	1
Benzo(a)anthracène	100	*	98-100 [100]	2
Chrysène	100	*	100	1
Benzo(b)fluoranthène	-25-100 [80]	16-100 [76]	66-100 [94]	10

Les conditions physico-chimiques dans la mare sont fortement variables alors que le substrat du filtre permet un effet tampon entre les variations climatiques et l'eau interstitielle du filtre. Les pH de la mare sont d'acides à basiques alors que dans le filtre les pH sont majoritairement neutres à basiques. De plus, les conditions redox dans la mare sont oxydantes à fortement réductrices alors qu'elles demeurent oxydantes dans le filtre. Ces variations de conditions physico-chimiques dans la mare sont favorables au relargage des métaux dans les sédiments.

En période de temps sec, lorsque le système a atteint un pseudo-équilibre, les eaux stagnantes et le cocktail de polluants associés dans la filière de traitement ont un impact négatif sur le vivant. Ces eaux ont un impact toxique général et un effet de perturbation endocrinienne sur des organismes vivants modèles.

1.3. Quel est le devenir d'une pollution cumulative piégée au sein de la filière de traitement sur le long terme?

Après 5 ans de fonctionnement, la mare est la principale zone de stockage des micropolluants. Ces sédiments contiennent de fortes concentrations en métaux et en HAP. Les premiers centimètres du filtre sont la seconde zone de stockage pour les micropolluants. Les teneurs en micropolluants diminuent avec la profondeur du substrat. En période de temps sec, les métaux stockés par le substrat du filtre sont relargués dans l'eau interstitielle.

L'affinité du substrat du filtre est grande pour le Cu et le Pb et plus faible pour le Zn. Le Cu et le Pb sont retenus par formation de complexes de surface sur oxydes de fer et de manganèse des minéraux du sable à pH inférieur à 7,5 et précipitent à pH plus élevés. Le Zn est impliqué dans des échanges ioniques et/ou des phénomènes de compensation de charge à la surface du sable. Aux concentrations et pH actuels observés dans le filtre planté, il n'existe pas de risque de saturation du sable pour le Cu et le Pb. Par contre, ce risque existe pour le Zn à cause de la capacité de sorption du sable limité pour cet élément.

1.4. Peut-on prévoir les flux volumiques et de micropolluants en sortie du bassin versant?

Le modèle s'appuyant sur les caractéristiques hydrologiques des pluies, l'occupation du sol du bassin versant et les facteurs d'émission des micropolluants issus de (Göbel et al., 2007) permet de reproduire avec succès les charges de Zn issus du bassin versant. Le modèle nécessite encore une phase de calage pour l'évaluation des charges des autres métaux et des HAP.

Le modèle s'appuyant sur l'équation de Richards permet de reproduire avec succès les flux volumiques en sortie du filtre planté de roseaux. Le modèle prend en compte les conditions variablement saturées du filtre, et permet d'implémenter des débits ou des hauteurs d'eau en conditions initiales. Les paramètres les plus sensibles du modèle sont les paramètres de Van Genuchten α et n .

2. Applications techniques des résultats et préconisations

2.1. Gestion des sédiments

Les sédiments dans la mare s'accumulent après 6 ans de fonctionnement et entravent son bon fonctionnement hydraulique. En effet, le déversoir flottant qui connecte hydrauliquement la mare et le filtre planté de roseaux est désormais bloqué par les sédiments et ne permet plus un bon fonctionnement des déversements dans le filtre (Figure 114). Ces sédiments contiennent en plus de fortes concentrations de métaux et de

HAP qui peuvent être relargués dans l'eau stagnante avec les variations de conditions physico-chimiques et impacter négativement la faune de la mare.



FIGURE 114: COMBLEMENT DE LA MARE DE SEDIMENTATION

Il faut donc curer les sédiments de la mare afin d'assurer son bon fonctionnement. Le devenir des déchets pluviaux ne fait l'objet d'aucune réglementation et est à l'appréciation du gestionnaire. Pourtant, en fonction du devenir des sédiments, leur contamination peut être nocive pour l'environnement. Les produits de l'assainissement pluvial peuvent être utilisés, selon une dangerosité croissante, en épandage agricole, en épandage sur emprise routière, en valorisation en remblai et enfin être évacués en déchetterie (Hébrard-Labit, 2014). En France, aucune réglementation ne définit la dangerosité des sédiments de l'assainissement pluvial mais il est possible de comparer les teneurs des sédiments de la mare de sédimentation avec les valeurs limites pour l'épandage agricole (RF, 1998) et les valeurs de définition d'un sol pollué (BRGM, 2002). Les sédiments de la mare sont utilisables pour l'épandage agricole, au regard des concentrations en métaux et en HAP (Table 84). Mais la composition des sédiments de la mare ne représentent certainement pas un intérêt pour les sols agricoles ou pour la nutrition des cultures de par leur faible valeur agronomique (concentrations faibles en nutriments et en matière organique des rejets pluviaux). Pour être utilisé en remblais routier, les sédiments ne doivent pas être classés sol pollué (atteinte des VDSS). D'après la Table 84, les sédiments de la mare sont classés sol pollué, ils ne peuvent donc pas être utilisés pour l'épandage routier. La valorisation en remblai routier est possible si la teneur en matière organique est faible (inférieure à 10%) et si la granulométrie est homogène et constituée de peu de particules fines. Enfin, l'évacuation des sédiments en décharge est la solution la plus couteuse.

TABLE 84 : COMPARAISON ENTRE LES TENEURS EN MICROPOLLUANTS DES SEDIMENTS DE LA MARE (PRELEVEMENT EN AVRIL 2017), LES VALEURS LIMITES POUR L'EPANDAGE DES BOUES (RF, 1998) ET LES VALEURS DE DEFINITION DE SOURCE SOL (VDSS, (BRGM, 2002)

Paramètres	Teneur mare (mg/kg MS)	Valeur limite (mg/kg MS)	VDSS (mg/kg MS)	Paramètres	Teneur mare (mg/kg MS)	Valeur limite (mg/kg MS)	VDSS (mg/kg MS)
Cr	116	1000	65	Fluoranthène	1,3	-	3050
Co	9,79	-	-	Pyrène	0,79	-	-
Cu	94,7	1000	95	Benzo-(a)-anthracène	0,4	-	7
Ni	28,2	-	70	Chrysène	0,54	-	-
Pb	260	800	200	Benzo(b)fluoranthène	0,73	2,5	-
Zn	2270	3000	4500	Benzo(k)fluoranthène	0,49	-	450
Naphtalène	<0.094	-	23	Benzo(a)pyrène	0,41	2	3,5
Acénaphthylène	0,13	-	-	Dibenzo(a,h)anthracène	<0.12	-	-
Acénaphène	<0.12	-	-	Benzo(ghi)Pérylène	0,34	-	-
Fluorène	<0.1	5	-	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	0,49	-	8
Phénanthrène	0,66	-	-	Somme des HAP	6,5	-	2500
Anthracène	0,2	-	-				

Pour le filtre planté de roseaux, l'horizon organique est à conserver (immobilisation des métaux) et le sable ne nécessite pas encore de curage (bonnes capacités de sorption des métaux).

2.2. Gestion des végétaux

Le filtre planté de roseaux et la mare de sédimentation sont colonisés naturellement par diverses espèces végétales (Figure 115). Cette colonisation végétale semble favoriser la biodiversité dans la filière de traitement, permet la production de matière organique dans le filtre permettant la rétention des métaux et favorise l'intégration paysagère de l'ouvrage, situé au cœur d'une zone urbaine. Mais les racines des végétaux présentent un risque pour l'étanchéité des ouvrages qui est assurée par une couche d'argile. De plus, les végétaux dans la mare augmentent le risque de comblement de la mare en produisant de la biomasse et limitent le fonctionnement du déversoir flottant en le bloquant. La végétation dans la filière doit donc être gérée. Dans la mare, nous suggérons de faucher régulièrement les végétaux afin de limiter son comblement. Dans le filtre planté de roseaux, nous suggérons d'éliminer seulement les végétaux à racines profondes qui pourraient porter atteinte à la structure du filtre.



(a) Mare



(b) Filtre planté de roseaux

FIGURE 115 : COLONISATION VEGETALE NATURELLE DE LA FILIERE DE TRAITEMENT

3. Perspectives de recherche

Ces trois années de recherche ont permis de répondre en partie aux problématiques de la thèse. Des questions restent néanmoins en suspens :

- La mesure de l'évolution des capacités d'infiltration du filtre mérite d'être poursuivie sur la durée. L'augmentation du nombre de points de mesure et du nombre de campagne au cours de l'année permettrait de mieux rendre compte de la variabilité spatiale et temporelle très probable des capacités d'infiltration du filtre. L'évaluation des risques de colmatage apporterait un élément de réponse aux questionnements sur la gestion des végétaux dans le filtre ;
- L'évaluation de la pollution des boues dans la filière a permis de démontrer leur niveau de contamination. Il serait désormais nécessaire de quantifier les boues et les micropolluants accumulés dans la mare et le filtre au cours des 6 années de fonctionnement. Pour ce faire, des mesures topographiques et des analyses de densité dans le filtre sont envisageables ;
- La question de gestion de la végétation spontanée dans la filière n'est pas encore résolue. Il serait important d'évaluer si ces espèces ont un impact positif sur la biodiversité du site et sur le fonctionnement de la filière (production de biomasse dans le filtre par exemple) ;
- Le lien entre les efficacités hydrauliques et d'abattement de la pollution et le dimensionnement des filières n'a pas encore été établi et la filière constituée d'un filtre à écoulement horizontale n'a pas encore été étudiée. Il est important de pouvoir préconiser un meilleur dimensionnement (tailles de la mare et du filtre en fonction de la surface active du BV, granulométrie du sable du filtre) en vue d'une éventuelle expansion de ce type de filière dans le territoire de l'Eurométropole de Strasbourg ;

- En vue d'installation de techniques alternatives, la consolidation du modèle des charges de Cu, Pb, Cr, Co et de HAP en sortie du BV doit être poursuivie afin d'évaluer les charges annuelles en sortie de n'importe quel BV. Ce modèle pourra alors devenir un outil d'aide à la décision pour l'aménagement de nouvelles TA ;
- Le modèle mécaniste des écoulements dans le filtre pourrait, une fois calé et validé, être couplé à un module de transport réactif et permettre : i) une meilleure compréhension des écoulements et transferts de micropolluants dans un FPR soumis aux effluents pluviaux stricts ; ii) la prédiction quantitative et qualitative des impacts des eaux ruisselées sur le milieu récepteur, iii) une conception optimale des filtres plantés de roseaux en contexte pluvial.

Références bibliographiques

- Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, INSA de Lyon, 2010. Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires. 26p.
- Ahyerre, M., Chebbo, G., Tassin, B., Gaume, E., 1998. Storm water quality modelling, an ambitious objective? *Water Sci. Technol.* 37, 205–213.
- Ainsworth, C.C., Gassman, P.L., Pilon, J.L., Van Der Sluys, W.G., 1994. Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1615–1623.
- Alley, W.M., Smith, P.E., 1982. Distributed routing rainfall-runoff model; version II. US Geological Survey,.
- Al-Rubaei, A.M., Engström, M., Viklander, M., Blecken, G.-T., 2017. Effectiveness of a 19-Year Old Combined Pond-Wetland System in Removing Particulate and Dissolved Pollutants. *Wetlands* 1–12.
- Al-Rubaei, A.M., Engström, M., Viklander, M., Blecken, G.-T., 2016. Long-term hydraulic and treatment performance of a 19-year old constructed stormwater wetland—Finally matured or in need of maintenance? *Ecol. Eng.* 95, 73–82.
- Atanassova, I., Okazaki, M., 1997. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. *Water. Air. Soil Pollut.* 98, 213–228.
- Attar, E.N., Maly, E.J., 1982. Acute toxicity of cadmium, zinc, and cadmium-zinc mixtures to *Daphnia magna*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 11, 291–296.
- Barraud, S., Gautier, A., Bardin, J.-P., Riou, V., 1999. The impact of intentional stormwater infiltration on soil and groundwater. *Water Sci. Technol.* 39, 185–192.
- Bavor, H.J., Davies, C.M., Sakadevan, K., 2001. Stormwater treatment: do constructed wetlands yield improved pollutant management performance over a detention pond system? *Water Sci. Technol.* 44, 565–570.
- Becouze-Lareure, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA–Lyon.
- Behera, P.K., Adams, B.J., Li, J.Y., 2006. Runoff quality analysis of urban catchments with analytical probabilistic models. *J. Water Resour. Plan. Manag.* 132, 4–14.
- Behrens, D., Rouxel, J., Burgeot, T., Akcha, F., 2016. Comparative embryotoxicity and genotoxicity of the herbicide diuron and its metabolites in early life stages of *Crassostrea gigas*: implication of reactive oxygen species production. *Aquat. Toxicol.* 175, 249–259.
- Belarbi, N., Saïghi, M., 2007. Etude comparative des méthodes d'évaluation du taux d'évaporation à partir d'une surface d'eau libre. Application aux régions arides et semi arides en Algérie, in: JITH 2007. ENSTIMAC, p. 5p.
- Belfort, B., Ramasomanana, F., Younes, A., Lehmann, F., 2009. An efficient lumped mixed hybrid finite element formulation for variably saturated groundwater flow. *Vadose Zone J.* 8, 352–362.
- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 209–221.
- Bertrand-Krajewski, J.-L., 1993. Pollution des rejets pluviaux urbains. Synthèse générale.

- Bertrand-Krajewski, J.-L., Chebbo, G., Saget, A., 1998. Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon. *Water Res.* 32, 2341–2356. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00420-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00420-X)
- Beven, K., Binley, A., 1992. The future of distributed models: model calibration and uncertainty prediction. *Hydrol. Process.* 6, 279–298.
- Bicknell, B.R., Imhoff, J.C., Kittle Jr, J.L., Donigian Jr, A.S., Johanson, R.C., 1996. Hydrological simulation program-FORTRAN. user's manual for release 11. US EPA.
- Bidaud, C., Tran-Minh, C., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) biodegradation in the soil of a former gasworks site: selection and study of PAHs-degrading microorganisms. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 5, 417–421.
- Birch, G.F., Matthai, C., Fazeli, M.S., Suh, J.Y., 2004. Efficiency of a constructed wetland in removing contaminants from stormwater. *Wetlands* 24, 459–466. [https://doi.org/10.1672/0277-5212\(2004\)024\[0459:EOACWI\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1672/0277-5212(2004)024[0459:EOACWI]2.0.CO;2)
- Blanchoud, H., Barriuso, E., Chervreuil, M., Guery, B., Moreau-Guignon, E., Schott, C., Théry, S., Tournebize, J., 2011. Les pesticides dans le bassin de la Seine. Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine.
- Blecken, G.-T., Zinger, Y., Deletić, A., Fletcher, T.D., Viklander, M., 2009. Influence of intermittent wetting and drying conditions on heavy metal removal by stormwater biofilters. *Water Res.* 43, 4590–4598. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.008>
- Bois, P., Laurent, J., Nuel, M., Wanko, A., 2015a. Indicateurs de colmatage de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical : étude comparative de quatre stations de traitement après 10 ans de fonctionnement. *Tech. Sci. Méthodes* 43–55. <https://doi.org/10.1051/tsm/201509043>
- Bois, P., Laurent, J., Nuel, M., Wanko, A., 2015b. Indicateurs de colmatage de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical 14.
- Botta, F., Blanquet, J., Champion, R., Ferret, C., Guigues, N., Lazzarotto, J., Lepot, B., 2010. Impact des opérations de prélèvements sur la variabilité des résultats d'analyses - Essai inter comparaison sur le prélèvement en plan d'eau 2010 – Rapport AQUAREF 2010 – 122p.
- Bout-Roumazeilles, V., Cortijo, E., Labeyrie, L., Debrabant, P., 1999. Clay mineral evidence of nepheloid layer contributions to the Heinrich layers in the northwest Atlantic. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 146, 211–228.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 1999. Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 325–336.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1–18.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- Braun, J.J., Pagel, M., Herbillon, A., Rosin, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4419–4434.
- Bressy, A., 2010. Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales.
- Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., 2012. Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. *Water Res., Special Issue on*
- M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

- Stormwater in urban areas 46, 6799–6810.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.017>
- Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., 2011. Contamination des eaux pluviales d'un bassin versant résidentiel dense amont. *Tech. Sci. Méthodes* 28–36. <https://doi.org/10.1051/tsm/201104028>
- Brezonik, P.L., Stadelmann, T.H., 2002. Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA. *Water Res.* 36, 1743–1757.
- BRGM, 2002. Gestion des sites (potentiellement) pollués. Annexe 5C révision du 09/12/2002 - Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols. 13p.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society.
- Brooks, R., Corey, T., 1964. Hydraulic properties of Porous Media. *Hydrol. Pap. Colo. State Univ.*
- Browne, D., Deletic, A., Mudd, G.M., Fletcher, T.D., 2008. A new saturated/unsaturated model for stormwater infiltration systems. *Hydrol. Process.* 22, 4838–4849. <https://doi.org/10.1002/hyp.7100>
- Bürger, R., Evje, S., Karlsen, K.H., Lie, K.-A., 2000. Numerical methods for the simulation of the settling of flocculated suspensions. *Chem. Eng. J.* 80, 91–104.
- Buzier, R., 2014. Mobilité et réactivité des éléments traces métalliques dans l'environnement: spéciation en solution.
- Caner-Chabran, A., 2015. Dynamique du stockage des micropolluants métalliques dans les filtres plantés de roseaux traitant des eaux pluviales.
- Carleton, J.N., Grizzard, T.J., Godrej, A.N., Post, H.E., 2001. Factors affecting the performance of stormwater treatment wetlands. *Water Res.* 35, 1552–1562.
- Carleton, J.N., Grizzard, T.J., Godrej, A.N., Post, H.E., Lampe, L., Kenel, P.P., 2000. Performance of a constructed wetlands in treating urban stormwater runoff. *Water Environ. Res.* 72, 295–304.
- Carsel, R.F., Parrish, R.S., 1988. Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resour. Res.* 24, 755–769.
- Caviedes-Voullième, D., García-Navarro, P., Murillo, J., 2013. Verification, conservation, stability and efficiency of a finite volume method for the 1D Richards equation. *J. Hydrol.* 480, 69–84. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.008>
- CE, 2013. Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- CE, 2008. Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.
- CE, 2006. Directive 2006/11/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 février 2006 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté.
- CE, 2005. Directive 2005/53/CE de la Commission du 16 septembre 2005 modifiant la directive 91/414/CEE du Conseil en vue d'y inscrire les substances actives

- chlorothalonil, chlorotoluron, cyperméthrine, daminozide et thiophanate-méthyl (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).
- CE, 2000. Directive 2000/60/EC of the european parliament and the council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- CE, 1991a. Directive 91/271/CEE du Conseil, du 21 mai 1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.
- CE, 1991b. Directive 91/676/CEE du Conseil, du 12 décembre 1991, concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles.
- CE, 1976. Directive 76/464/CEE du Conseil, du 4 mai 1976, concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté.
- CERTU, 2003. La ville est son assainissement - Principes, méthodes et outils pour une meilleure intégration dans le cycle de l'eau. 503 p.
- Chao, T.T., Zhou, L., 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 225–232.
- Chen, J., Adams, B.J., 2006. A framework for urban storm water modeling and control analysis with analytical models. *Water Resour. Res.* 42.
- Chevreuil, M., Blanchard, M., Dargnat, C., Gasperi, C., Gasperi, J., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Moreau-Guignon, E., Ollivon, D., Teil, M.-J., Mouchel, J.-M., 2009. La micropollution organique dans le bassin de la Seine. Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine 68.
- Chocat, B., 2008. Etat de l'art sur la gestion urbaine des eaux pluviales et leur valorisation. *Off. Int. Eau* 21–22.
- Chocat, B., Bertrand-Krajewski, J.-L., Barraud, S., 2007. Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie. *Tech. Ing. Technol. Eau* 2.
- Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Coquery, M., 2011a. Removal of micropollutants by domestic conventional wastewater treatment plants and advanced tertiary process: Specific method and results of the Amperes project. *Tech. Sci. Méthodes*.
- Choubert, J.M., Martin Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011b. Evaluer les rendements des stations d'épuration. Apports Méthodologiques Résultats Pour Micropolluants En Filières Conv. Avancées Extr. Numér. *Tech. Sci. Méthodes* N 12.
- Choubert, J.-M., Martin Ruel, S., Coquery, M., 2009. Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées: Les prescriptions techniques du projet de recherche Amperes. *Tech. Sci. Méthodes* 88–101. <https://doi.org/10.1051/tsm/200904088>
- Cooper, P.F., Job, G.D., Green, M.B., Shutes, R.B.E., 1996. Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment. Water Research Centre Swindon, UK.
- Coulon, A., 2012. Rôle des sédiments organiques sur le fonctionnement hydrodynamique des bassins d'infiltration d'eaux pluviales. INSTITUT SUPERIEUR DES SCIENCES AGRONOMIQUES, AGRO-ALIMENTAIRES, HORTICOLES ET DU PAYSAGE.
- Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L., 2007a. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *J. Hazard. Mater.* 140, 308–315.

- Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L., 2007b. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: I. Selectivity sequences. *J. Hazard. Mater.* 147, 852–861.
- CPEPESC, 2004. Cycle de l'azote: matière vivante et pollution.
- Daniel, D.E., 1989. In situ hydraulic conductivity tests for compacted clay. *J. Geotech. Eng.* 115, 1205–1226.
- Darcy, H., Darcy, H., Darcy, H., 1856. Les fontaines publiques de la ville de Dijon.
- Datry, T., Malard, F., Vitry, L., Hervant, F., Gibert, J., 2003. Solute dynamics in the bed sediments of a stormwater infiltration basin. *J. Hydrol.* 273, 217–233.
- Davies, C.M., Bavor, H.J., 2000. The fate of stormwater-associated bacteria in constructed wetland and water pollution control pond systems. *J. Appl. Microbiol.* 89, 349–360.
- Davis, J.A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 679–691.
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1309–1315.
- De Matos, A.T., Fontes, M.P.F., Da Costa, L.M., Martinez, M.A., 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Pollut.* 111, 429–435.
- Dechesne, M., 2002. Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Dechesne, M., Barraud, S., Bardin, J.-P., 2004. Spatial distribution of pollution in an urban stormwater infiltration basin. *J. Contam. Hydrol.* 72, 189–205.
- Desbordes, M., Hémain, J.C., 1990. Further research needs for impact estimates of urban storm water pollution. *Water Sci. Technol.* 22, 9–14.
- Desbordes, M.M., Bachoc, A., Tabuchi, J.P., Chebbo, G., Philippe, J.P., 1994. La pollution des rejets urbains par temps de pluie: quantité, origine et nature. *Houille Blanche* 21–33.
- Detay, M., Dumoutier, N., Haeffner, H., Vignier, V., 1994. Incidence de la réalimentation artificielle de nappe sur la qualité de la ressource, in: Colloque Scientifique et Technique International "Miex Gérer l'Eau." Marseille, FRA.
- DHI, 2004. MOUSE Pipe Flow, Reference Manual.
- Dhoum, R.T., Evans, G.J., 1998. Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. *Appl. Geochem.* 13, 415–420.
- Di Luca, G.A., Maine, M.A., Mufarrege, M.M., Hadad, H.R., Sánchez, G.C., Bonetto, C.A., 2011. Metal retention and distribution in the sediment of a constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Ecol. Eng.* 37, 1267–1275.
- Dittmer, U., Meyer, D., Langergraber, G., 2005. Simulation of a subsurface vertical flow constructed wetland for CSO treatment. *ResearchGate* 51, 225–32.
- Duddy, L.R., 1980. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.* 30, 363–381.
- Echeverria, J.C., Morera, M.T., Mazkarian, C., Garrido, J.J., 1998. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environ. Pollut.* 101, 275–284.

- Ecoscop & Fluvial IS, 2006. Plan de gestion de l'Ostwaldergraben-Bannscheidgraben - Etat initial, enjeux et objectifs. Rapport du 25 août 2006.
- Elliott, H.A., Liberati, M.R., Huang, C.P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* 15, 214–219.
- EPA, 2007. Framework for Metals Risk Assessment (No. 120/R-07/001). United States Environmental Protection Agency. Office of the Science Advisor. Risk Assessment Forum, Washington, DC.
- EPA, 1993. Manual for combined sewer overflow control. EPA Report nr EPA/625/R-93/007 95.
- EPA, 1984. Health effects assessment for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) (No. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH.
- Eurométropole de Strasbourg, 2015. Restauration des cours d'eau.
- 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, Première version.
- Färm, C., 2001. Accumulation of sediment and heavy metals in a storm-water detention pond, in: *Nouvelles Technologies En Assainissement Pluvial*. Conference International. pp. 589–596.
- Feddes, R.A., Kowalik, P.J., Zaradny, H., 1978. Simulation of field water use and crop yield. Centre for Agricultural Publishing and Documentation.
- Fleury, G., 2016. Identification des molécules des acides fulviques impliquées dans la sorption des métaux lourds dans les sols. Strasbourg.
- Flores-Rodríguez, J., 1992. Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain: caractéristiques physico chimiques (phdthesis). UNIVERSITE PARIS XII-VAL DE MARNE.
- Flores-Rodríguez, J., Bussy, A.-L., Thevenot, D.R., 1994. Toxic metals in urban runoff: physico-chemical mobility assessment using speciation schemes. *Water Sci. Technol.* 29, 83–93.
- FNDAE, 1988. Stormwater tanks in sewer systems 61.
- Forsyth, P.A., Wu, Y.S., Pruess, K., 1995. Robust numerical methods for saturated-unsaturated flow with dry initial conditions in heterogeneous media. *Adv. Water Resour.* 18, 25–38.
- Fournel, J., 2012. Systèmes extensifs de gestion et de traitement des eaux urbaines de temps de pluie. Montpellier 2.
- Fournel, J., Forquet, N., Molle, P., Grasmick, A., 2013. Modeling constructed wetlands with variably saturated vertical subsurface-flow for urban stormwater treatment. *Ecol. Eng.* 55, 1–8.
- Fu, J., Hu, X., Tao, X., Yu, H., Zhang, X., 2013. Risk and toxicity assessments of heavy metals in sediments and fishes from the Yangtze River and Taihu Lake, China. *Chemosphere* 93, 1887–1895.
- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Aguilar, M.I., Pérez-Marín, A.B., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F., 2006. Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different
- M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

- stabilised sewage sludges. *Environ. Pollut.* 143, 355–360.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.035>
- Gallagher, M.T., Snodgrass, J.W., Brand, A.B., Casey, R.E., Lev, S.M., Van Meter, R.J., 2014. The role of pollutant accumulation in determining the use of stormwater ponds by amphibians. *Wetl. Ecol. Manag.* 22, 551–564.
- Geiger, W.F., 1984. Characteristics of combined sewer runoff. Presented at the Proceedings of the 3rd International Conference on Urban Storm Drainage, Göteborg, Sweden, pp. 851–860.
- Gnecco, I., Berretta, C., Lanza, L.G., La Barbera, P., 2005. Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy. *Atmospheric Res., Precipitation in Urban Areas* 6th International Workshop on Precipitation in Urban Areas 77, 60–73.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.10.017>
- Göbel, P., Dierkes, C., Coldewey, W.G., 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *J. Contam. Hydrol.* 91, 26–42.
- Gonzalez-Merchan, C., 2012. Amélioration des connaissances sur le colmatage des systèmes d'infiltration d'eaux pluviales. INSA de Lyon.
- Gosset, A., Wigh, A., Bony, S., Devaux, A., Bayard, R., Durrieu, C., Brocart, M., Applagnat, M., Bazin, C., 2017. Assessment of long term ecotoxicity of urban stormwaters using a multigenerational bioassay on *Ceriodaphnia dubia* : A preliminary study. *J. Environ. Sci. Health Part A* 1–9. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1394722>
- Green, W.H., Ampt, G.A., 1911. Studies on Soil Physics. *J. Agric. Sci.* 4, 1–24.
- Gregoire, B.G., Clausen, J.C., 2011. Effect of a modular extensive green roof on stormwater runoff and water quality. *Ecol. Eng.* 37, 963–969.
- Grifoll, J., Cohen, Y., 1999. A front-tracking numerical algorithm for liquid infiltration into nearly dry soils. *Water Resour. Res.* 35, 2579–2585.
<https://doi.org/10.1029/1999WR900082>
- Gromaire, M.-C., 1998. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines. Ecole des Ponts ParisTech.
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Sci. Technol., Innovative Technologies in Urban Storm Drainage 1998 (Novatech '98)* Selected Proceedings of the 3rd NOVATECH Conference on Innovative Technologies in Urban Storm Drainage 39, 1–8.
[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00002-5)
- Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P., 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *J. Colloid Interface Sci.* 314, 490–501.
- Guardo, M., Fink, L., Fontaine, T.D., Newman, S., Chimney, M., Bearzotti, R., Goforth, G., 1995. Large-scale constructed wetlands for nutrient removal from stormwater runoff: an Everglades restoration project. *Environ. Manage.* 19, 879–889.
- Guittouy-Philippe, A., Masotti, V., Höhener, P., Boudenne, J.-L., Viglione, J., Laffont-Schwob, I., 2014. Constructed wetlands to reduce metal pollution from industrial catchments in aquatic Mediterranean ecosystems: A review to overcome obstacles and suggest potential solutions. *Environ. Int.* 64, 1–16.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.11.016>
- Gupta, K., Saul, A.J., 1996. Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows. *Water Res.* 30, 1244–1252. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00282-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00282-0)

- Hannouche, A., 2012. Analyse du transport solide en réseau d'assainissement unitaire par temps de pluie: exploitation des données acquises par les observatoires français en hydrologie urbaine. Paris-Est.
- Hannouche, A., Chebbo, G., Ruban, G., Tassin, B., Lemaire, B.J., Joannis, C., 2011. Relationship between turbidity and total suspended solids concentration within a combined sewer system. *Water Sci. Technol.* 64, 2445–2452.
- Harter, R.D., 1981. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 47–51.
- Hascoët, L., Pascual, V., 2004. TAPENADE 2.1 user's guide (report). INRIA.
- Hébrard-Labit, C., 2014. Recommandations pratiques pour la gestion des produits de l'assainissement pluvial-Guide technique.
- Hillel, D., De Backer, L.W., 1988. L'eau et le sol: principes et processus physiques. Academia Louvain-la-Neuve.
- Hooda, P.S., Alloway, B.J., 1998. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma* 84, 121–134.
- Howe, P.L., Reichelt-Brushett, A.J., Clark, M.W., Seery, C.R., 2017. Toxicity estimates for diuron and atrazine for the tropical marine cnidarian *Exaiptasia pallida* and in-hospite *Symbiodinium* spp. using PAM chlorophyll-a fluorometry. *J. Photochem. Photobiol. B* 171, 125–132.
- Hu, Z., Haneklaus, S., Sparovek, G., Schnug, E., 2006. Rare earth elements in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37, 1381–1420.
- INERIS, 2015. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Plomb 92.
- INERIS, 2014a. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Cadmium et ses composés 111.
- INERIS, 2014b. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nickel et ses composés 94.
- INERIS, 2014c. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : cuivre, composés et alliages 91.
- INERIS, 2014d. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Chrome et ses composés 104.
- INERIS, 2005a. Rapport d'étude N° 66244-DESP-R01. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Guide méthodologique. Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines.
- INERIS, 2005b. Etude de l'analyse des Alkylphénols.
- Jiang, K., Sun, T., Sun, L., Li, H., 2006. Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline. *J. Environ. Sci.* 18, 1221–1225.
- Kanso, A., Gromaire, M.-C., Gaume, E., Tassin, B., Chebbo, G., 2003. Bayesian approach for the calibration of models: application to an urban stormwater pollution model. *Water Sci. Technol.* 47, 77–84.
- Kar, D., Sur, P., Mandai, S.K., Saha, T., Kole, R.K., 2008. Assessment of heavy metal pollution in surface water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 5, 119–124.
- Karlsen, K.H., Risebro, N.H., 1997. An operator splitting method for nonlinear convection-diffusion equations. *Numer. Math.* 77, 365–382.
- Kheboian, C., Bauer, C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417–1423.
- M. WALASZEK - Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative – 2018

- Knowles, P.R., Davies, P.A., 2009. A method for the in-situ determination of the hydraulic conductivity of gravels as used in constructed wetlands for wastewater treatment. *Desalination Water Treat.* 5, 257–266.
- Koskiahho, J., 2003. Flow velocity retardation and sediment retention in two constructed wetland–ponds. *Ecol. Eng.* 19, 325–337. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(02\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(02)00119-2)
- Kostic, I., Andjelkovic, T., Nikolic, R., Bojic, A., Purenovic, M., Blagojevic, S., Andjelkovic, D., 2011. Copper(II) and lead(II) complexation by humic acid and humic-like ligands. *J. Serbian Chem. Soc.* 76, 1325–1336.
- Krejci, V., 1989. Stormwater Pollution Control Using Screening Structures, in: *Urban Stormwater Quality Enhancement: Source Control, Retrofitting, and Combined Sewer Technology*. ASCE, pp. 402–419.
- Krejci, V., Frutiger, A., Kreikenbaum, S., Rossi, L., 2005. Impact des rejets pluviaux urbains sur les milieux récepteurs. Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz EAWAG.
- Kutílek, M., Nielsen, D.R., others, 1994. *Soil hydrology: textbook for students of soil science, agriculture, forestry, geoecology, hydrology, geomorphology and other related disciplines*. Catena Verlag.
- Lai, W., Ogden, F.L., 2015. A mass-conservative finite volume predictor–corrector solution of the 1D Richards’ equation. *J. Hydrol.* 523, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.01.053>
- Lamprea, K., 2009. Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. (phdthesis). Ecole Centrale de Nantes (ECN).
- Lamprea, K., Ruban, V., 2011. Characterization of atmospheric deposition and runoff water in a small suburban catchment. *Environ. Technol.* 32, 1141–1149.
- Land, M., Öhlander, B., Ingri, J., Thunberg, J., 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chem. Geol.* 160, 121–138.
- Langergraber, G., Haberl, R., Laber, J., Pressl, A., 2003. Evaluation of substrate clogging processes in vertical flow constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 48, 25–34.
- Le Coustumer, S.-M., 2008. Colmatage et rétention des éléments traces métalliques dans les systèmes d’infiltration des eaux pluviales. Monash University.
- Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N., Gomez, A., 1998. Estimation of soil trace metal bioavailability using unbuffered salt solutions: degree of saturation of polluted soil extracts. *Environ. Technol.* 19, 243–252.
- Lee, B.-H., Scholz, M., Horn, A., 2006. Constructed wetlands: treatment of concentrated storm water runoff (Part A). *Environ. Eng. Sci.* 23, 320–331.
- Lee, P.-K., Yu, Y.-H., Yun, S.-T., Mayer, B., 2005. Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. *Chemosphere* 60, 672–689.
- Lee, S.-Z., Chang, L., Yang, H.-H., Chen, C.-M., Liu, M.-C., 1998. Adsorption characteristics of lead onto soils. *J. Hazard. Mater.* 63, 37–49.
- Lefevre, T., 2016. Efficacité des marais artificiels pour le traitement des surverses de déversoir d’orage: étude d’un site pilote.

- Leleyter, L., Probst, J.-L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 73, 109–128.
- LIENARD, A., GUELLAF, H., BOUTIN, C., 2000. Choix de sable pour les lits d'infiltration-percolation. *Ingénieries* 59–66.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.* 22, 249–275.
- Lin, J.-G., Chen, S.-Y., 1998. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environ. Int.* 24, 345–352.
- Locatelli, F., 2015. Sédimentation des boues activées en système fermé : de l'investigation expérimentale à l'aide d'un transducteur ultrasonore à la modélisation 1D, l'analyse de sensibilité et l'identification de paramètres. Université de Strasbourg.
- Lonappan, L., Brar, S.K., Das, R.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2016. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity-A review. *Environ. Int.* 96, 127–138.
- Lorant, F.I., 1992. Effects of piped median vs. open ditch drainage on stormwater quality.
- Maigne, J., 2006. La gestion durable des techniques alternatives en assainissement pluvial - Synthèse technique.
- Mannina, G., Viviani, G., 2010. An urban drainage stormwater quality model: model development and uncertainty quantification. *J. Hydrol.* 381, 248–265.
- Marković, J., Jović, M., Smičiklas, I., Pezo, L., Šljivić-Ivanović, M., Onjia, A., Popović, A., 2016. Chemical speciation of metals in unpolluted soils of different types: Correlation with soil characteristics and an ANN modelling approach. *J. Geochem. Explor.* 165, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.03.004>
- Marsalek, J., Marsalek, P.M., 1997. Characteristics of sediments from a stormwater management pond. *Water Sci. Technol.* 36, 117–122.
- Martin, E.H., Smoot, J.L., 1986. Constituent-load changes in urban stormwater runoff routed through a detention pond-wetlands system in central Florida. US Geological Survey.
- Martin-Garin, A., Simon, O., 2004. Fiche radionucléide: Cadmium 109 et environnement.
- Mason, Y., Ammann, A.A., Ulrich, A., Sigg, L., 1999. Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during roof runoff infiltration. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1588–1597.
- Mauclaire, L., Schürmann, A., Thullner, M., Zeyer, J., Gammeter, S., 2004. Sand filtration in a water treatment plant: biological parameters responsible for clogging. *J. Water Supply Res. Technol.-AQUA* 53, 93–108.
- Mays, P.A., Edwards, G.S., 2001. Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecol. Eng.* 16, 487–500.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- MDDELCC, 2017. Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau.
- MEED et Agences de l'eau, 2003. Systèmes dévaluation de la qualité des cours d'eau (SEQ-eau). Version 2, p.40.
- MEEM, 2011. Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux. Période 2007-2009. Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement.

- Metcalf and Eddy, Inc., University of Florida, Water Resources Engineers, Inc., 1971. Storm Water Management Models, Vols. I, II, III, and IV, EPA Reports 11024 DOC 07 / 71, 08 / 71, 09 / 71, 10 / 71, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Meyer, D., Molle, P., Esser, D., Troesch, S., Masi, F., Dittmer, U., 2012. Constructed Wetlands for Combined Sewer Overflow Treatment—Comparison of German, French and Italian Approaches. *Water* 5, 1–12. <https://doi.org/10.3390/w5010001>
- Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, 2016. Guide technique relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface continentales (cours d'eau, canaux, plans d'eau).
- Moezzibadi, M., Charpentier, I., Wanko, A., Mosé, R., 2017. Sensitivity of groundwater flow with respect to the drain-aquifer leakage coefficient. *J. Hydroinformatics*.
- Mohymont, B., Demarée, G., 2006. Courbes intensité—durée—fréquence des précipitations à Yangambi, Congo, au moyen de différents modèles de type Montana. *Hydrol. Sci. J.* 51, 239–253.
- Molle, P., Lipeme Kouyi, G., Toussaint, J.-Y., Troesch, S., Esser, D., Vareilles, S., Guillermand, S., others, 2010. Traitement des eaux urbaines de temps de pluie par filtres plantés de roseaux à écoulement vertical: approche globale du projet de recherche Segteup, in: Actes Du Colloque Novatech.
- Morera, M.T., Echeverria, J.C., Mazkaran, C., Garrido, J.J., 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 113, 135–144.
- Morton, J.D., Semrau, J.D., Hayes, K.F., 2001. An X-ray absorption spectroscopy study of the structure and reversibility of copper adsorbed to montmorillonite clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2709–2722.
- Mossop, K.F., Davidson, C.M., 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta* 478, 111–118.
- Moura, P., 2008. Méthode d'évaluation des performances des systèmes d'infiltration des eaux de ruissellement en milieu urbain. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Mousavi, S.-F., Rezai, V., 1999. Evaluation of scraping treatments to restore initial infiltration capacity of three artificial recharge projects in central Iran. *Hydrogeol. J.* 7, 490–500.
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12, 513–522.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206–210.
- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206–210.
- Nix, S.J., Heaney, J.P., Huber, W.C., 1988. Suspended solids removal in detention basins. *J. Environ. Eng.* 114, 1331–1343.
- Obropta, C.C., Kardos, J.S., 2007. Review of urban stormwater quality models: deterministic, stochastic, and hybrid approaches. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 43, 1508–1523.
- Olivie-Lauquet, G., Gruau, G., Dia, A., Riou, C., Jaffrezic, A., Henin, O., 2001. Release of trace elements in wetlands: role of seasonal variability. *Water Res.* 35, 943–952.
- ONEMA, 2015. L'état des eaux de surface et des eaux souterraines.

- Pan, L., Wierenga, P.J., 1995a. A Transformed Pressure Head-Based Approach to Solve Richards' Equation for Variably Saturated Soils. *Water Resour. Res.* 31, 925–931.
- Pan, L., Wierenga, P.J., 1995b. A Transformed Pressure Head-Based Approach to Solve Richards' Equation for Variably Saturated Soils. *Water Resour. Res.* 31, 925–931.
- Pan, Y., Bonten, L.T.C., Koopmans, G.F., Song, J., Luo, Y., Temminghoff, E.J.M., Comans, R.N.J., 2016. Solubility of trace metals in two contaminated paddy soils exposed to alternating flooding and drainage. *Geoderma* 261, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.07.011>
- Pandey, A.K., Pandey, S.D., Misra, V., 2000. Stability Constants of Metal–Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 47, 195–200. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1947>
- Penman, H.L., 1948. Natural evaporation from open water, bare soil and grass, in: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, pp. 120–145.
- Persson, J., Somes, N.L.G., Wong, T.H.F., 1999. Hydraulics efficiency of constructed wetlands and ponds. *Water Sci. Technol.* 40, 291–300.
- Phogat, V., Skewes, M.A., Cox, J.W., Alam, J., Grigson, G., Šimůnek, J., 2013. Evaluation of water movement and nitrate dynamics in a lysimeter planted with an orange tree. *Agric. Water Manag.* 127, 74–84.
- Platzer, C., Mauch, K., 1997. Soil clogging in vertical flow reed beds-mechanisms, parameters, consequences and..... solutions? *Water Sci. Technol.* 35, 175–181.
- Praskova, E., Plhalova, L., Chromcova, L., Stepanova, S., Bedanova, I., Blahova, J., Hostovsky, M., Skoric, M., Maršálek, P., Voslarova, E., 2014. Effects of subchronic exposure of diclofenac on growth, histopathological changes, and oxidative stress in zebrafish (*Danio rerio*). *Sci. World J.* 2014.
- Ramos, L., Hernandez, L.M., Gonzalez, M.J., 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park. *J. Environ. Qual.* 23, 50–57.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61.
- Reddy, R., D. Delaune, R., 2008. *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC Press.
- Revitt, D.M., Lundy, L., Coulon, F., Fairley, M., 2014. The sources, impact and management of car park runoff pollution: a review. *J. Environ. Manage.* 146, 552–567.
- Reynolds, W.D., Elrick, D.E., 1990. Poned infiltration from a single ring: I. Analysis of steady flow. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 1233–1241.
- RF, 2010. Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.
- RF, 2006. Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques.
- RF, 2004. Loi n° 2004-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la directive 2000/60/ CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

- RF, 2002. Décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets, 2002-540.
- RF, 1998. Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées.
- RF, 1992. Loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau.
- RF, 1964. Loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution.
- Ribstein, L., 2015. Etude de la rétention de métaux lourds dans un massif filtrant de traitement des eaux pluviales en zone urbaine Maître. Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC).
- Richards, L.A., 1931. Capillary conduction of liquids through porous mediums. *J. Appl. Phys.* 1, 318–333.
- Rodea-Palomares, I., Makowski, M., Gonzalo, S., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F., 2015. Effect of PFOA/PFOS pre-exposure on the toxicity of the herbicides 2, 4-D, Atrazine, Diuron and Paraquat to a model aquatic photosynthetic microorganism. *Chemosphere* 139, 65–72.
- Roe, A.L., Hayes, K.F., Chisholm-Brause, C., Brown Jr, G.E., Parks, G.A., Hodgson, K.O., Leckie, J.O., 1991. In situ X-ray absorption study of lead ion surface complexes at the goethite-water interface. *Langmuir* 7, 367–373.
- Rohwer, C., 1931. Evaporation from free water surfaces. US Department of Agriculture.
- Rossi, L., Chèvre, N., Fankhauser, R., Krejci, V., 2009. Probabilistic environmental risk assessment of urban wet-weather discharges: an approach developed for Switzerland. *Urban Water J.* 6, 355–367.
- Rossi, L., Slowinski, R., Susmaga, R., 1999. Rough set approach to the evaluation of stormwater pollution. *Int. J. Environ. Pollut.* 12, 232–250.
- Roudier, P., 2005. Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués- Fiches de synthèse. Techniques de l'ingénieur.
- Ruban, V., Clozel, B., Conil, C., Durand, D., 2003. Origine, caractérisation et gestion des boues de l'assainissement pluvial routier et urbain. *Points Sur Connaiss. Actuelles Perspect. Bull. Labo Ponts Chaussées* 246–247.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 382, 317–327.
- Saulais, M., 2011. Colonisation végétale des bassins d'infiltration et de rétention : caractérisation de la flore et évolution des caractéristiques physico chimiques de l'horizon de surface végétalisé. INSA de Lyon.
- Scheinost, A.C., Kretzschmar, R., Pfister, S., Roberts, D.R., 2002. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5021–5028.
- Scher, O., Thiéry, A., 2005. Odonata, Amphibia and environmental characteristics in motorway stormwater retention ponds (Southern France). *Hydrobiologia* 551, 237–251.

- Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R., Wolf, P.U., 1976. Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. *J. Colloid Interface Sci.* 55, 469–475.
- Schmitt, N., 2014. Caractérisation des systèmes hybrides pour le traitement des eaux pluviales: mitigation des substances prioritaires et émergentes. Strasbourg.
- Schmitt, N., Wanko, A., Laurent, J., Bois, P., Molle, P., Mosé, R., 2015a. Constructed wetlands treating stormwater from separate sewer networks in a residential Strasbourg urban catchment area: Micropollutant removal and fate. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 2816–2824.
- Schmitt, N., Wanko, A., Laurent, J., Bois, P., Molle, P., Mosé, R., 2015b. Constructed wetlands treating stormwater from separate sewer networks in a residential Strasbourg urban catchment area: micropollutant removal and fate. *J. Environ. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.008>
- Scholes, L., Revitt, D.M., Ellis, J.B., 2005. The fate of stormwater priority pollutants in BMPs. Public Rep. DayWater Proj.
- Scholes, L., Shutes, R.B.E., Revitt, D.M., Forshaw, M., Purchase, D. t, 1998. The treatment of metals in urban runoff by constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 214, 211–219.
- Schuh, W.M., 1990. Seasonal variation of clogging of an artificial recharge basin in a northern climate. *J. Hydrol.* 121, 193–215.
- Sebastian, C., 2013. Bassin de retenue des eaux pluviales en milieu urbain: performance en matière de piégeage des micropolluants. INSA de Lyon.
- Sébastien, C., Barraud, S., Gonzalez-Merchan, C., Perrodin, Y., Visiedo, R., 2014. Stormwater retention basin efficiency regarding micropollutant loads and ecotoxicity. *Water Sci. Technol.* 69, 974–981.
- SEGTEUP, 2013. Guide technique - Systèmes extensifs pour la gestion et le traitement des eaux urbaines de temps de pluie.
- Sekabira, K., Origa, H.O., Basamba, T.A., Mutumba, G., Kakudidi, E., 2010. Heavy metal assessment and water quality values in urban stream and rain water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 7, 759–770.
- Semadeni-Davies, A., 2006. Winter performance of an urban stormwater pond in southern Sweden. *Hydrol. Process.* 20, 165–182.
- Sheoran, A.S., Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. *Miner. Eng.* 19, 105–116.
- Shuster, W.D., Bonta, J., Thurston, H., Warnemuende, E., Smith, D.R., 2005. Impacts of impervious surface on watershed hydrology: A review. *Urban Water J.* 2, 263–275.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 2000. Chimie des milieux aquatiques. *Chim. Milieux Nat.*
- Simunek, J., Van Genuchten, M., Sejna, M., Saito, M., Sakai, M., 2005. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. *Univ. Calif. - Riverside Res. Rep.* 3.
- Sinbio, 2010. Programme pluriannuel de réhabilitation des cours d'eau sur le territoire de la Communauté Urbaine de Strasbourg 2010-2012 - Aménagement de l'Ostwaldergraben sur les communes de Strasbourg, Ostwald et Lingolsheim.
- Sipos, P., Németh, T., Kis, V.K., Mohai, I., 2008. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere* 73, 461–469.

- Smith, K.S., 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. *Environ. Geochem. Miner. Depos. Part B Case Stud. Res. Top.* 6, 161–182.
- Smith, R.M., Martell, A.E., Motekaitis, R.J., 2004. NIST standard reference database 46. NIST Crit. Sel. Stab. Constants Met. Complexes Database Ver 2.
- Spark, K.M., Wells, J.D., Johnson, B.B., 1995. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 633–640.
- Sparks, D., 1998. *Environmental soil chemistry*. Acad. Press 267.
- Sposito, G., 1981. *The thermodynamics of soil solutions*. Clarendon Press, Oxford.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namieśnik, J., 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb 2+, Cu 2+, Ni 2+, and Cd 2+) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 304, 21–28.
- Srivastava, P., Singh, B., Angove, M., 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.036>
- Stead-Dexter, K., Ward, N.I., 2004. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater. *Sci. Total Environ.* 334, 271–277.
- Stefanakis, A.I., Tsihrintzis, V.A., 2012. Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Chem. Eng. J.* 181, 416–430.
- Stokes, G.G., 1851. *On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums*. Pitt Press.
- Storage, H.E.C., 1977. Treatment, overflow, runoff model, STORM, generalized computer program 723-57-L7520. USA Hydrol. Eng. Cent. U. S. Corps Eng.
- Strassler, E., Pritts, J., Strellec, K., 1999. Preliminary data summary of urban storm water best management practices. U. S. Environ. Prot. Agency Off. Water <http://www.epa.gov/waterscience/guidestormwater/nsbd>.
- Strawn, D.G., Palmer, N.E., Furnare, L.J., Goodell, C., Amonette, J.E., Kukkadapu, R.K., 2004. Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays Clay Miner.* 52, 321–333.
- Tang, P., Yu, B., Zhou, Y., Zhang, Y., Li, J., 2017. Clogging development and hydraulic performance of the horizontal subsurface flow stormwater constructed wetlands: a laboratory study. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–10.
- Tapia, G., 2010. *Modélisation et optimisation des processus de dépollution biologique de matrices poreuses contaminées par les pesticides: vers une nouvelle fonctionnalité des bassins d'orage*. Université de Strasbourg.
- Terzakis, S., Fountoulakis, M.S., Georgaki, I., Albantakis, D., Sabathianakis, I., Karathanasis, A.D., Kalogerakis, N., Manios, T., 2008. Constructed wetlands treating highway runoff in the central Mediterranean region. *Chemosphere* 72, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.044>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Thevenot, D., 1992. Pollution des eaux pluviales urbaines: origine, niveaux et mobilité des polluants. *Rejets Urbains Par Temps Pluie Pollut. Nuis.* 81–93.

- Thévenot, D., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gonzalez, J., Meybeck, M., 2009. Les métaux dans le bassin de la Seine. Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'Environnement de la Seine 60.
- Thornton, R.C., Saul, A.J., 1987. Temporal variation of pollutants in two combined sewer systems. Presented at the Proceedings of the 4th International Conference on Urban Storm Drainage, Lausanne, Switzerland., pp. 51–52.
- Topp, S.E., Salbu, B., Roaldset, E., Jorgensen, P., 1985. Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chem. Geol.* 47, 159–174.
- Tronico Vigicell, 2015. Évaluation du potentiel toxique des polluants de l'eau - Réduction à la source des pollutions, en volume et en toxicité.
- Truchot, M.C., Chocat, B., Cathelain, M., Mares, A., Mouchel, J.M., 1994. La pollution due aux rejets urbains par temps de pluie: impacts sur les milieux récepteurs. *Houille Blanche* 97–105.
- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Lima, I.M., 2011. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere* 82, 1431–1437.
- UNESCO, 2015. Water for a sustainable world - The United Nations World Water Development Report 2015. Paris.
- Van Dam, J.C., Feddes, R.A., 2000. Numerical simulation of infiltration, evaporation and shallow groundwater levels with the Richards equation. *J. Hydrol.* 233, 72–85.
- Van Genuchten, M.T., 1980a. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892–898.
- Van Genuchten, M.T., 1980b. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892–898.
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L., 2006. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soil characteristics. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 582–592.
- Velki, M., Di Paolo, C., Nelles, J., Seiler, T.-B., Hollert, H., 2017. Diuron and diazinon alter the behavior of zebrafish embryos and larvae in the absence of acute toxicity. *Chemosphere* 180, 65–76.
- Verweij, W., 2014. CHEAQS (a program for calculating CHEmical Equilibria in AQUatic Systems).
- Vezzaro, L., Sharma, A.K., Ledin, A., Mikkelsen, P.S., 2015. Evaluation of stormwater micropollutant source control and end-of-pipe control strategies using an uncertainty-calibrated integrated dynamic simulation model. *J. Environ. Manage.* 151, 56–64.
- Vymazal, J., 2010. Constructed wetlands for wastewater treatment. *Water* 2, 530–549.
- Walaszek, M., Bois, P., Laurent, J., Wanko, A., 2015. Ponding water ultrasonic measurements in urban stormwater constructed wetland: clogging monitoring and *Phragmites australis* allometric parameters survey. Presented at the 6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control, Wetpol, York, United Kingdom, p. 158.
- Wallingford Software, 1997. Using Hydroworks, Wallingford Software, United Kingdom.
- Winter, K.-J., Goetz, D., 2003. The impact of sewage composition on the soil clogging phenomena of vertical flow constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* 48, 9–14.

- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Peng, X.Z., 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the pearl river delta, China. *Atmos. Environ.* 37, 767–776.
- Wu, M., 2010. A finite-element algorithm for modeling variably saturated flows. *J. Hydrol.* 394, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.09.004>
- Xian, X., 1989. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant Soil* 113, 257–264.
- Yang, R., van den Berg, C.M.G., 2009. Metal Complexation by Humic Substances in Seawater. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7192–7197. <https://doi.org/10.1021/es900173w>
- Yeh, T.Y., Chou, C.C., Pan, C.T., 2009. Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations. *Desalination* 249, 368–373.
- Yun, S.-I., Choi, W.-J., Choi, Y.-D., Lee, S.-H., Yoo, S.-H., Lee, E.-J., Ro, H.-M., 2003. Distribution of heavy metals in soils of Shihwa tidal freshwater marshes. *Korean J. Ecol.* 26, 65–70.
- Zachara, J.M., McKinley, J.P., 1993. Influence of hydrolysis on the sorption of metal cations by smectites: Importance of edge coordination reactions. *Aquat. Sci.-Res. Boundaries* 55, 250–261.
- Zarba, R.L., Bouloutas, E.T., Celia, M., 1990. General mass-conservative numerical solution for the unsaturated flow equation. *Water Resour. Res. WRETAQ* 26, 1483–1496.
- Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire (phdthesis). Ecole des Ponts ParisTech.
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Res., Special Issue on Stormwater in urban areas* 46, 6683–6692. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.012>
- Zgheib, S., Moilleron, R., Saad, M., Chebbo, G., 2011. Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Res.* 45, 913–925. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.032>
- Zhang, J., Yang, B., Chen, T., Sun, X., Chen, C., 2016. Metal speciation and pollution assessment of Cd and Pb in intertidal sediments of Donghai Island, China. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 6, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.03.006>
- Zhang, K., Deletic, A., Page, D., McCarthy, D.T., 2015. Surrogates for herbicide removal in stormwater biofilters. *Water Res.* 81, 64–71.

Annexes

Annexe 1. Méthodes d'analyse, incertitudes et limites de quantification associées des polluants dans les matrices liquides et solides

Paramètre	Unité	Incertitudes	Méthode d'analyse	LQ
Macropollution (matrice liquide)				
Matières en suspension (MES)	en mg/l	0,15	NF EN 872	2
Matières en suspension organiques (MESO)	en %		Adaptée de NF EN 872 et XP P 94-047	0,1
Nitrates (NO ₃)	mg NO ₃ /l	0,15	Méthode interne selon NF EN ISO 13395	1
Azote nitrique (N-NO ₃)	mg N-NO ₃ /l	0,15	Méthode interne selon NF EN ISO 13395	0,2
Nitrites (NO ₂)	mg NO ₂ /l	0,05	Méthode interne selon NF EN ISO 13395	0,04
Azote nitreux (N-NO ₂)	mg N-NO ₂ /l	0,1	Méthode interne selon NF EN ISO 13395	0,01
Ammonium (NH ₄)	mg NH ₄ /l	0,1	Méthode Interne selon NF T 90-015-2	0,05
Orthophosphates (PO ₄)	mg PO ₄ /l	0,15	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 6878	0,1
Demande Biochimique en Oxygène (DBO ₅)	mg O ₂ /l	0,35	NF EN 1899-1	3
Carbone Organique par oxydation (COT)	mg C/l	0,1	NF EN 1484	0,5
Carbone organique dissous (COD)	mg C/l		NF EN 1484	0,5
Azote Kjeldahl (NTK)	mg N/l	0,05	NF EN 25663	1
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	mg O ₂ /l	15%	NF T 90-101	30
Phosphore	mg P/l	0,3	NF EN ISO 11885	0,005
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (matrice liquide)				
Acénaphthène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Benzo(a)pyrène	µg/l	0,5	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,0075
Fluorène	µg/l	0,5	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Phénanthrène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN	0,01

Anthracène	µg/l	0,5	ISO 17993 Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Fluoranthène	µg/l	0,5	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Pyrène	µg/l	0,5	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Benzo(a)anthracène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Chrysène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Benzo(b)fluoranthène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Benzo(k)fluoranthène	µg/l	0,35	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Dibenzo(a,h)anthracène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Naphtalène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Acénaphthylène	µg/l	0,4	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Benzo(ghi)Pérylène	µg/l	0,35	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	µg/l	0,35	Méthode interne adaptée de NF EN ISO 17993	0,01
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (matrice solide)				
Naphtalène	mg/kg MS)	NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Acénaphthylène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Acénaphtène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Fluorène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Phénanthrène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Anthracène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Fluoranthène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Pyrène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Benzo-(a)-anthracène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Chrysène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012 (boue, sédiment)	0,05
Benzo(b)fluoran	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012	0,05

thène			(boue, sédiment)	
Benzo(k)fluoran	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012	0,05
thène			(boue, sédiment)	
Benzo(a)pyrène	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012	0,05
			(boue, sédiment)	
Dibenzo(a,h)ant	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012	0,05
hracène			(boue, sédiment)	
Benzo(ghi)Péryl	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012	0,05
ène			(boue, sédiment)	
Indeno (1,2,3-	mg/kg MS		NF ISO 18287 (Sols) - XP X 33-012	0,05
cd) Pyrène			(boue, sédiment)	
Métaux (matrice liquide)				
Cadmium total	µg/l	0,20	NF EN ISO 17294-2	0,2
Chrome total	µg/l	0,30	NF EN ISO 17294-2	0,5
Cobalt total	µg/l	0,15	NF EN ISO 17294-2	0,2
Cuivre total	µg/l	0,20	NF EN ISO 17294-2	0,5
Nickel total	µg/l	0,25	NF EN ISO 17294-2	2
Plomb total	µg/l	0,25	NF EN ISO 17294-2	0,5
Zinc total	µg/l	0,25	NF EN ISO 17294-2	5
Cadmium dissous	µg/l	0,20	NF EN ISO 11885	5
Chrome dissous	µg/l	0,20	NF EN ISO 11885	5
Cobalt dissous	µg/l	0,15	NF EN ISO 11885	5
Cuivre dissous	µg/l	0,30	NF EN ISO 11885	10
Nickel dissous	µg/l	0,15	NF EN ISO 11885	5
Plomb dissous	µg/l	0,20	NF EN ISO 11885	5
Zinc dissous	µg/l	0,25	NF EN ISO 11885	20
Métaux (matrice solide)				
Chrome (Cr)	mg/kg MS		NF EN ISO 11885 - NF EN 13346	5
			Méthode B	
Cobalt (Co)	mg/kg MS		NF EN ISO 11885 - NF EN 13346	1
			Méthode B	
Cuivre (Cu)	mg/kg MS		NF EN ISO 11885 - NF EN 13346	5
			Méthode B	
Nickel (Ni)	mg/kg MS		NF EN ISO 11885 - NF EN 13346	1
			Méthode B	
Plomb (Pb)	mg/kg MS		NF EN ISO 11885 - NF EN 13346	5
			Méthode B	
Zinc (Zn)	mg/kg MS		NF EN ISO 11885 - NF EN 13346	5
			Méthode B	

Annexe 2. Récapitulatif des données météorologiques, hydrauliques et physico-chimiques disponibles sur les trois années d'instrumentation de la filière de traitement

	2015												2016											
	jan	fev	mars	avril	mai	juin	juill	août	sept	oct	nov	déc	jan	fev	mars	avril	mai	juin	juill	août	sept	oct	nov	déc
Pluies (mm) station d'Ostwald	27-31																							
Hauteur Mare (m)		1-17		17-30	1-18	23-24	17-31		*	2-9		1-17	**											
US Amont (m)		1-17		17-30	1-18	23-24	17-31			2-9		1-17												
Radar Aval (m)		1-17		17-30	1-18	23-24	17-31			2-9		1-17												
Hauteur filtre amont (m)														16-28										
Phi-Chi mare							23-31	1-18	02-16															
Phi-Chi filtre																								
Humidité	27-31	1-7																						
Vitesse du vent	27-31																							
Température	27-31	1-7																						

	2017				
	jan	fev	mars	avril	mai
Pluies (mm) station d'Ostwald					
Hauteur Mare (m)		1-16 & 27-28 (***)	1-28	24-30	
US Amont (m)			1-28	24-30	
Radar Aval (m)			1-28	24-30	
Hauteur Filtre Amont (m)		manqu e 16-27	1-28	24-30	
Phi-Chi mare					
Phi-Chi filtre					
Humidité		13-28			
Vitesse du vent		13-28			
Température		13-28			

*	Erreur d'enregistrement entre le 18/09/15 à 10h46 et le 29/09 à 12h30 : mise à zéro
**	Erreur d'enregistrement le 27/01/16 entre 11h33 et 12h36 : mise à zéro
***	Pas d'enregistrement entre le 16/02 à 11h59 et le 27/02 à 9h47.
	Pas de données entre le 1/02 et le 16/02 à 11h59 ; entre le 27/02 à 9h47 et le 27/02 à 10h47 ; entre le 28/02 à 10h53 et 11h46.
	Changement de sonde le 28/02 au matin (entre 9h et 11h)

	Données complètes
	Données partielles (+dates disponibles précisées)
	Données inexistantes
Bleu	Données de l'automate

Annexe 3. Concentrations en macropolluants dans les eaux pluviales (amont), en sortie de la mare de sédimentation (intermédiaire) et en sortie du filtre planté de roseaux (aval) pour les 13 campagnes de prélèvement (octobre 2015 à juin 2017) (#N/A : pas de valeur disponible)

	Paramètre	DCO ¹	DBO5 ²	COT ³	COD ⁴	ME S ⁵	MES O 6	N-NH4 ⁷	N-NO2 ⁸	N-NO3 ⁹	PO43- 10	NTK ¹¹
	unité	mg O2/l	mg O2/l	mg C/l	mg C/l	mg/ l	mg/l	mg N- NH4/l	mg N- NO2/l	mg N- NO3/l	mg PO4/l	mg N/l
	Incertitude	0,15	0,35	0,1	0,1	0,15	0,15	0,1	0,15	0,1	0,15	0,15
	LQ	30	3	0,5	0,5	2	2	0,05	0,01	0,2	0,1	1
04/10/2015	Amont	<30	3	6,8	5,7	<2.0	<2.0	0,5	0,02	0,33	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	<30	3	6,3	5,1	<2.0	<2.0	0,32	0,03	0,39	<0.10	<1.00
	Aval	<30	<3	3	3,1	4	4	0,27	<0.01	<0.20	<0.10	<1.00
09/12/2015	Amont	<30	<3	3,2	2,7	12	#N/A	0,17	0,04	0,57	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	<30	<3	3,7	3,5	#N/A	#N/A	0,31	0,05	0,62	<0.10	<1.00
	Aval	<30	<3	2,9	2,6	<2.0	<2.0	<0.05	<0.01	0,25	<0.10	<1.00
25/02/2016	Amont	<30	<3	1,8	1,8	6,2	3,28 6	0,81	0,01	<0.20	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	<30	4	3,3	2,9	9,3	3,72	0,34	0,01	0,27	<0.10	<1.00
	Aval	<30	<3	1,6	1,5	<2.0	<2.0	<0.05	<0.01	0,33	<0.10	<1.00
30/03/2016	Amont	<30	7	6,3	6,1	3	1,89	0,28	0,06	1,47	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	61	17	11	11	14	6,44	0,32	0,02	0,38	<0.10	1,1
	Aval	<30	<3	2,2	2	2,2	0,94 6	0,47	<0.01	0,2	<0.10	<1.00
26/04/2016	Amont	<30	4	3,8	3,7	2,9	2,23 3	0,42	0,03	0,49	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	<30	3	4,3	4,2	18	7,56	0,4	0,03	0,31	<0.10	1,4
	Aval	<30	<3	1,9	1,5	<2.0	<2.0	0,88	<0.01	<0.20	<0.10	<1.00
23/05/2016	Amont	<30	3	3,9	3,7	8,5	5,44	<0.05	0,03	0,47	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	34	5	8,6	8,5	5,2	4,62 8	0,44	0,02	0,26	<0.10	<1.00
	Aval	<30	<3	2,5	2,4	<2.0	<2.0	<0.05	<0.01	<0.20	<0.10	<1.00
21/10/2016	Amont	<30	5	4,2	4,2	6,4	4,09 6	0,17	0,02	0,57	<0.10	1,2
	Intermédiaire	35	6	5,4	5,7	8,5	6,63	0,32	0,02	0,45	0,1	<1.00
	Aval	<30	<3	3,1	3,3	<2.0	<2.0	<0.05	<0.01	0,34	<0.10	<1.00
28/02/2017	Amont	<30	4	4,4	2,5	28	6,44	0,19	0,03	0,32	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	<30	8	6,1	4,4	12	3,24	0,07	0,02	<0.20	<0.10	<1.00
	Aval	<30	4	4,2	3,5	<2.0	<2.0	<0.05	<0.01	<0.20	<0.10	<1.00
21/03/2017	Amont	<30	<3	2,3	2	3,2	1,79 2	0,19	0,03	0,43	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	<30	5	9,4	8	3,7	2,33 1	0,16	0,02	0,41	<0.10	<1.00
	Aval	<30	<3	3,4	3	3,1	2,26 3	<0.05	<0.01	0,25	<0.10	<1.00
26/04/2017	Amont	<30	4	6,1	5,8	3,2	2,04 8	0,55	0,09	1,36	0,14	1,1

	Intermédiaire	46	9	11	10	23	10,58	0,61	0,04	0,87	<0.10	2,1
	Aval	<30	<3	2,1	2	2,9	1,392	0,07	<0.01	0,35	<0.10	<1.00
04/05/2017	Amont	<30	4	7,2	5,7	5,8	2,9	0,44	0,09	1,69	<0.10	1,1
	Intermédiaire	<30	4	7,2	6,8	3,2	2,272	0,66	0,03	0,45	<0.10	1,1
	Aval	<30	<3	3	2,5	<2.0	<2.0	<0.05	0,01	0,39	<0.10	<1.00
13/05/2017	Amont	<30	3	2,7	2,2	5,8	3,074	0,22	0,03	0,34	<0.10	<1.00
	Intermédiaire	<30	4	3,7	2,7	39	13,26	0,24	0,02	0,3	<0.10	<1.00
	Aval	<30	19	3	3,7	<2.0	<2.0	0,05	<0.01	0,79	<0.10	<250
03/06/2016	Amont	41	6	9,7	7,6	9,6	4,8	0,98	0,09	1,05	<0.10	1,8
	Intermédiaire	58	11	15	11	18	10,98	1,43	0,06	1,13	<0.10	3,3
	Aval	<30	5	3,5	3,1	<2.0	<2.0	0,09	<0.01	0,38	<0.10	<1.00

¹ Demande chimique en oxygène

² Demande biologique en oxygène pour 5 jours

³ Carbone organique total

⁴ Carbone organique dissous

⁵ Matière en suspension

⁶ Matière en suspension organique

⁷ Azote ammoniacal

⁸ Azote nitrique

⁹ Azote nitreux

¹⁰ Orthophosphates

¹¹ Azote Kjeldahl

Annexe 4. Rendements en concentration (%) de la filière de traitement pour la macropollution (#N/A : rendement non calculable, concentration non disponible; -: rendement non calculable, concentration en entrée ou en sortie inférieure à la limite de quantification)

		MES	MESO	N-NO3	N-NO2	N-NH4	PO4	COT	COD	NTK
04/10/2015	Mare	-	18%	-18%	-50%	36%	-	7%	11%	-
	Filtre	-	-203%	100%	100%	16%	-	52%	39%	-
	Filière	-200%	#N/A	-	-	37%	-	-7%	13%	-
09/12/2015	Mare	#N/A	#N/A	-9%	-25%	-82%	-	-16%	-30%	-
	Filtre	#N/A	#N/A	60%	100%	100%	-	22%	26%	-
	Filière	-	47%	100%	-	-	-	38%	31%	-
25/02/2016	Mare	-50%	25%	-	0%	58%	-	-83%	-61%	-
	Filtre	100%	-135%	-22%	100%	100%	-	52%	48%	-
	Filière	-	33%	-345%	-	-	-	-294%	-307%	-
30/03/2016	Mare	-367%	27%	74%	67%	-14%	-	-75%	-80%	-
	Filtre	84%	7%	47%	100%	-47%	-	80%	82%	100%
	Filière	-32%	-79%	-145%	-	11%	-	-73%	-85%	-
26/04/2016	Mare	-521%	45%	37%	0%	5%	-	-13%	-14%	-
	Filtre	100%	-138%	100%	100%	-120%	-	56%	64%	100%
	Filière	-	36%	-	-	100%	-	-105%	-147%	-
23/05/2016	Mare	39%	-39%	45%	33%	-	-	-121%	-130%	-
	Filtre	100%	60%	100%	100%	100%	-	71%	72%	-
	Filière	-	-78%	-	-	-	-	-68%	-75%	-
21/10/2016	Mare	-33%	-22%	21%	0%	-88%	-	-29%	-36%	100%
	Filtre	100%	17%	24%	100%	100%	100%	43%	42%	-
	Filière	-	65%	6%	-	-	-	-42%	24%	-
28/02/2017	Mare	57%	-17%	100%	33%	63%	-	-39%	-76%	-
	Filtre	100%	77%	-	100%	100%	-	31%	20%	-
	Filière	-	-789%	-	-	-	-	45%	43%	-
21/03/2017	Mare	-16%	-13%	5%	33%	16%	-	-309%	-300%	-
	Filtre	16%	-16%	39%	100%	100%	-	64%	63%	-
	Filière	-3%	12%	-444%	-	-	-	-79%	-93%	-
26/04/2017	Mare	-619%	28%	36%	56%	-11%	100%	-80%	-72%	-91%
	Filtre	87%	-4%	60%	100%	89%	-	81%	80%	100%
	Filière	-100%	-4%	-383%	-	-529%	-	-243%	-185%	-
04/05/2017	Mare	45%	-42%	73%	67%	-50%	-	0%	-19%	0%
	Filtre	100%	-15%	13%	67%	100%	-	58%	63%	100%
	Filière	-	35%	13%	-200%	-	-	10%	12%	-
13/05/2017	Mare	-572%	36%	12%	33%	-9%	-	-37%	-23%	-
	Filtre	100%	-76%	-163%	100%	79%	-	19%	-37%	-
	Filière	-	100%	100%	-	100%	-	100%	100%	-

Annexe 5. Rendements massiques (%) de la filière de traitement pour la macropollution (#N/A: rendement non calculable, concentration non disponible; -: rendement non calculable, concentration en entrée ou en sortie inférieure à la limite de quantification ou volume nul)

		MES	MESO	N-NO3	N-NO2	N-NH4	PO4	COT	COD	NTK
04/10/2015	Mare	-	84%	77%	71%	88%	-	82%	83%	-
	Filtre	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
	Filière	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
09/12/2015	Mare	#N/A	#N/A	86%	83%	76%	-	85%	83%	-
	Filtre	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
	Filière	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A	#N/A
25/02/2016	Mare	63%	81%	-	75%	90%	-	55%	60%	-
	Filtre	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	-
	Filière	100%	100%	-	100%	100%	-	100%	100%	-
30/03/2016	Mare	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	-
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	-
26/04/2016	Mare	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	-
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	-
23/05/2016	Mare	94%	86%	95%	93%	-	-	78%	77%	-
	Filtre	100%	43%	100%	100%	100%	-	59%	60%	-
	Filière	100%	92%	100%	100%	-	-	91%	91%	-
21/10/2016	Mare	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	100%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	100%	98%	99%	100%	100%	-	99%	98%	100%
28/02/2017	Mare	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	-
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	-
21/03/2017	Mare	64%	65%	70%	79%	74%	-	-27%	-25%	-
	Filtre	80%	72%	85%	100%	100%	-	91%	91%	-
	Filière	93%	90%	96%	100%	100%	-	89%	89%	-
26/04/2017	Mare	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
04/05/2017	Mare	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	100%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	100%	100%	100%	100%	100%	-	100%	100%	100%
13/05/2017	Mare	-172%	74%	64%	73%	56%	-	44%	50%	-
	Filtre	100%	75%	63%	100%	97%	-	89%	81%	-
	Filière	100%	94%	87%	100%	99%	-	94%	91%	-

Annexe 6. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en métaux dissous et particuliers dans les eaux pluviales (amont), en sortie de la mare de sédimentation (intermédiaire) et en sortie du filtre planté de roseaux (aval) pour les 13 campagnes de prélèvement (octobre 2015 à juin 2017) (LQ : limite de quantification)

		Concentrations en $\mu\text{g/l}$									
Incertitude		0,3	0,3	0,3	0,3	0,2		0,25	0,25	0,25	0,25
LQ		0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	5	5
Paramètre		Cr soluble	Cr particulaire	Co dissous	Co particulaire	Cu soluble	Cu particulaire	Pb soluble	Pb particulaire	Zn soluble	Zn particulaire
04/10/2015	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	100	30
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	120	20
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
09/12/2015	Amont	7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	140	20
	Intermédiaire	7	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	120	40
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
25/02/2016	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	90	20
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	90	30
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
30/03/2016	Amont	LQ	5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	300	60
	Intermédiaire	LQ	5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	100	80
	Aval	LQ	5	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
26/04/2016	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	160	20
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	70	60
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
23/05/2016	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	170	70
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	60	40
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
21/10/2016	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	130	20
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	100	10
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
28/02/2017	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	100	70
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	80	30
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
21/03/2017	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	160	40
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	120	40
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ
26/04/2017	Amont	LQ	0,54	LQ	0,22	LQ	4,11	LQ	2,2	LQ	281
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	0,39	LQ	4,51	LQ	3,83	LQ	197
	Aval	LQ	LQ	LQ	0,31	LQ	1,41	LQ	LQ	LQ	LQ
04/05/2017	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	6,25	LQ	1,95	210	233,79
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	2,78	LQ	1,75	80	100,92
	Aval	LQ	LQ	LQ	0,22	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,9
13/05/2017	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	5,7	6	4,144	70	149,93
	Intermédiaire	LQ	1,03	LQ	LQ	LQ	5,98	6	5,324	40	118,96
	Aval	LQ	LQ	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ

Annexe 7. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux pluviales (amont), en sortie de la mare de sédimentation (intermédiaire) et en sortie du filtre planté de roseaux (aval) pour les 13 campagnes de prélèvement (octobre 2015 à juin 2017) (LQ : limite de quantification)

	Incertitude	Concentrations en $\mu\text{g/l}$												
		0,38	0,5	0,41	0,36	0,44	0,42	0,41	0,33	0,33	0,34	0,28		
	LQ	0,01	0,0075	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
	Paramètre	Acénaphthène	Benzo(a)pyrène	Fluorène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(a)anthracène	Chrysène	Benzo(b)fluoranthène	Benzo(k)fluoranthène	Naphtalène	
#####	Amont	LQ	LQ	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,06	
#####	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	0,02	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
#####	Amont	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
#####	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
25/02/2016	Amont	LQ	LQ	LQ	0,02	LQ	0,02	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
	Intermédiaire	LQ	LQ	0,02	0,02	LQ	0,02	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
30/03/2016	Amont	LQ	LQ	0,01	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
26/04/2016	Amont	LQ	LQ	LQ	0,02	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
23/05/2016	Amont	LQ	LQ	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
21/10/2016	Amont	LQ	LQ	0,01	0,02	LQ	0,02	0,02	LQ	LQ	0,01	LQ	0,01	
	Intermédiaire	LQ	LQ	0,01	0,02	LQ	0,02	0,02	LQ	LQ	0,01	LQ	0,01	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
28/02/2017	Amont	0,01	LQ	0,01	0,06	LQ	0,03	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	0,06	LQ	0,03	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
21/03/2017	Amont	LQ	LQ	0,02	0,04	LQ	0,02	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Intermédiaire	LQ	LQ	0,01	0,05	LQ	0,04	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
	Aval	LQ	LQ	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
26/04/2017	Amont	LQ	0,0533	LQ	0,06	LQ	0,17	0,12	0,06	0,05	0,06	0,03	0,01	
	Intermédiaire	LQ	LQ	0,01	0,09	0,05	0,04	0,03	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
	Aval	LQ	LQ	LQ	0,02	LQ	0,02	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
04/05/2017	Amont	LQ	LQ	LQ	0,01	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,01	
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
	Aval	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,02	
13/05/2017	Amont	LQ	LQ	LQ	0,03	LQ	0,02	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Intermédiaire	LQ	LQ	LQ	0,03	LQ	0,02	0,02	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	
	Aval	LQ	LQ	LQ	0,01	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	LQ	0,03	

Annexe 8. Rendements en concentration (%) de la filière de traitement pour les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (#N/A : rendement non calculable, concentration non disponible; - : rendement non calculable, concentration en entrée ou en sortie inférieure à la limite de quantification)

		Rendements en concentrations																			
		Cr soluble	Cr particulaire	Co dissous	Co particulaire	Cu soluble	Cu particulaire	Pb soluble	Pb particulaire	Zn soluble	Zn particulaire	Acénaphtène	Fluorène	Phénanthrène	Anthracène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(a)anthracène	Benzo(b)fluoranthène	Naphtalène	
04/10/2015	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	-20%	33%	-	-	-100%	-	-	-	-	-	-	67%
	Filtre	#N/A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
09/12/2015	Mare	0%	-	-	-	-	-	-	-	14%	-100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filtre	#N/A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25/02/2016	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	0%	-50%	-	-	0%	-	0%	0%	-	-	-	0%
	Filtre	100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30/03/2016	Mare	-	0%	-	-	-	-	-	-	67%	-33%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filtre	-	-	0%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-500%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26/04/2016	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	56%	-200%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-2%
23/05/2016	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	65%	43%	-	-	0%	-	-	-	-	-	-	-
	Filtre	-41%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21/10/	Mare	-	-	-	-	-	-	-	23%	50%	-	0%	0%	-	0%	0%	-	0%	0%	0%	

2016	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-1%
28/02/2017	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	20%	57%	-	-	0%	-	0%	0%	-	-	-	
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21/03/2017	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	25%	0%	-	50%	-25%	-	-100%	0%	-	-	-	
	Filtre	76%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80%	-	-	-	-	-	
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-1%	-	-	-	-	-	-	
26/04/2017	Mare	-	-	-	-77%	-	-10%	-	-74%	-	30%	-	-	-50%	-	76%	75%	-	-	-100%	
	Filtre	-	-	-	-	21%	-	69%	-	-	-	-	-	-	78%	-	50%	67%	-	-	
	Filière	-	-	-	-31%	-	-141%	-	-	-	-	-	-	-2%	-	-2%	-1%	-	-	-	-1%
04/05/2017	Mare	-	-	-	-	-	56%	-	10%	62%	57%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-100%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	94%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-590%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-2%
13/05/2017	Mare	-	-	-	-	-	-5%	0%	-28%	43%	21%	-	-	0%	-	0%	0%	-	-	-	
	Filtre	86%	-	-	-	-	-	49%	-	-	-	-	-	-	67%	-	-	-	-	-	
	Filière	-	-	-	-	-	-303%	-	-	-	-	-	-	-1%	-	-	-	-	-	-	

Annexe 9. Rendements massiques (%) de la filière de traitement pour les métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (#N/A : rendement non calculable, concentration ou volume non disponible; - : rendement non calculable, concentration en entrée ou en sortie inférieure à la limite de quantification ; -- : rendement non calculable, volume nul)

		Rendements massiques (%)																	
		Cr soluble	Cr particulaire	Co dissous	Co particulaire	Cu soluble	Cu particulaire	Pb soluble	Pb particulaire	Zn soluble	Zn particulaire	Acénaphène	Benzo(a)pyrène	Fluorène	Phénanthrène	Fluoranthène	Pyrène	Benzo(b)fluoranthène	Naphtalène
04/10/2015	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	77%	87%	-	-	-	61%	-	-	-	94%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	#N/A	#N/A	-	-	-	#N/A	#N/A	-	-	#N/A
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	#N/A	#N/A	-	-	-	#N/A	-	-	-	#N/A
09/12/2015	Mare	87%	-	-	-	-	-	-	-	89%	74%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filtre	#N/A	-	-	-	-	-	-	-	#N/A	#N/A	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	#N/A	-	-	-	-	-	-	-	#N/A	#N/A	-	-	-	-	-	-	-	-
25/02/2016	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	75%	63%	-	-	-	75%	75%	75%	-	75%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30/03/2016	Mare	-	100%	-	-	-	-	-	-	100%	100%	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filtre	-	--	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	100%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26/04/2016	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	100%	-	-	-	-	-	-	-	100%
	cFiltre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%
23/05/2016	Mare	-	-	-	-	-	-	-	-	97%	94%	-	-	-	90%	-	-	-	-
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21/10/2016	Mare	-	-	-	-	-	-	-	100%	100%	-	-	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98%
28/02/2017	Mare	-	-	-	-	-	-	-	100%	100%	-	-	-	100%	100%	100%	-	-	
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	#DIV/0!
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21/03/2017	Mare	-	-	-	-	-	-	-	77%	69%	-	-	84%	61%	38%	69%	-	-	
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95%	-	-	-	88%	
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98%	-	-	-	-	
26/04/2017	Mare	-	-	-	100%	-	100%	-	100%	-	100%	-	-	-	100%	100%	100%	-	100%
	Filtre	-	-	-	--	-	--	-	-	-	-	-	-	--	--	--	-	--	
	Filière	-	-	-	100%	-	100%	-	-	-	-	-	-	-	100%	100%	100%	-	100%
04/05/2017	Mare	-	-	-	-	-	100%	-	100%	100%	100%	-	-	-	-	-	-	-	100%
	Filtre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	-	-	--
	Filière	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100%	-	-	-	-	-	-	-	100%
13/05/2017	Mare	-	-	-	-	-	58%	59%	48%	77%	68%	-	-	-	59%	59%	59%	-	-
	Filtre	-	-	-	-	-	93%	-	-	-	-	-	-	-	95%	-	-	-	-
	Filière	-	-	-	-	-	97%	-	-	-	-	-	-	-	98%	-	-	-	-

Annexe 10. Physico-chemical properties of 16 PAHs (EPA, 1984)

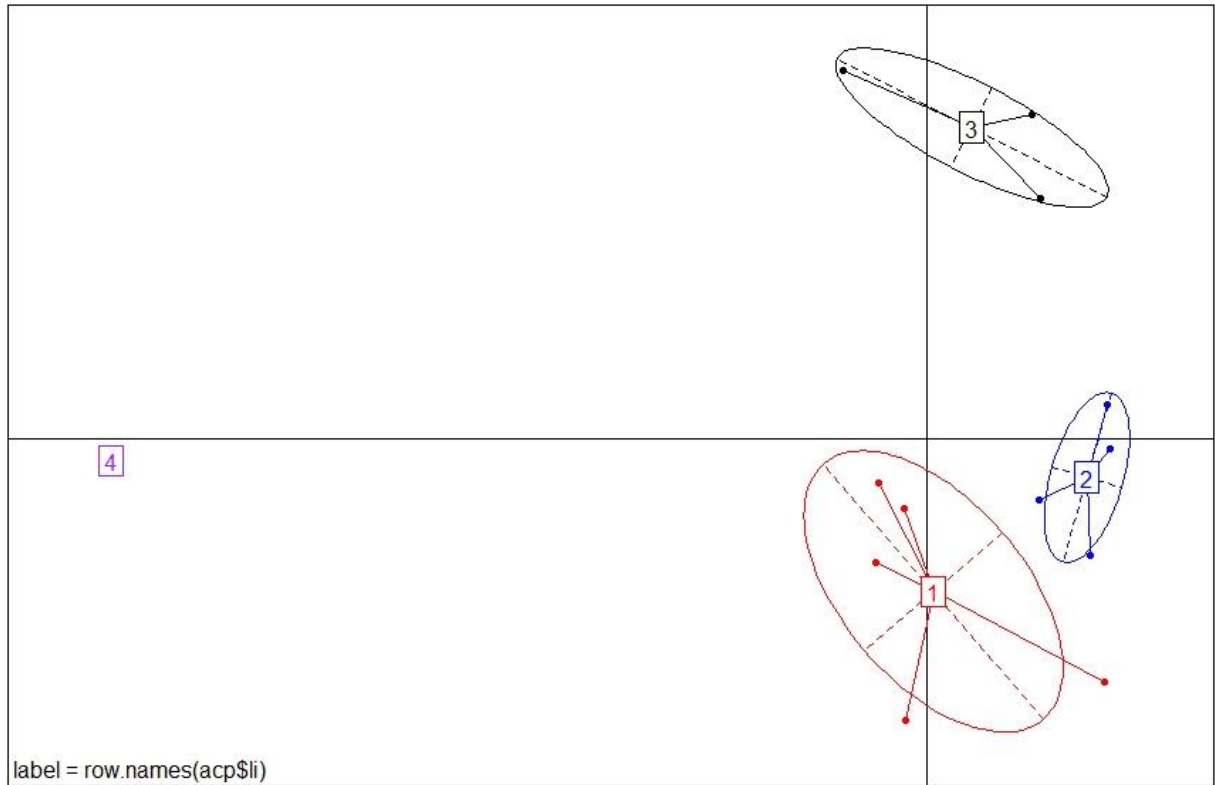
PAHs	Chemical formula	Number of cycle	Water solubility (mg/l) at 25°C	Partition coefficient octanol/water log K _{ow}	Partition coefficient octanol/soil organic carbon log K _{oc}
Naphtalene	C ₁₀ H ₈	2	32	3.3	3.15
Acenaphtylene	C ₁₂ H ₈	3	3.93	4.07	1.4
Acenaphtene	C ₁₂ H ₁₀		3.42	3.98	3.66
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀		1.9	6.58	6.2
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀		1	4.45	4.15
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀		0.07	4.45	4.15
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	4	0.27	4.9	4.58
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀		0.16	4.88	4.58
Benzo(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂		0.0057	5.61	5.3
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂		0.06	5.16	5.3
Benzo(b)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	5	0.001	6.04	5.74
Benzo(k)fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂		0.0008	6.06	5.74
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂		0.0038	6.06	6.74
Dibenzo(ah)anthracene	C ₂₂ H ₁₄		0.0005	6.84	6.52
Benzo(ghi)perylene	C ₂₀ H ₁₂	6	Not soluble	6.5	6.2
Indeno(1,2,3, cd) pyrene	C ₂₂ H ₁₂		0.0008	6.58	6.2

Annexe 11. Variables characterization and repartition from the Principal Component Analysis

		Mean in category	Overall mean	Standard deviation in category	Overall standard deviation	p-value
#1	Zn-D (mg/l)	175,0	141,7	66,1	72,6	0,045
	Dry period (min)	3256,9	5135,8	1502,2	3888,0	0,034
#2	Dry period	12795,0	5135,8	1695,0	3888,0	0,004
	Cr-D (mg/l)	3,6	0,8	3,4	1,8	0,019
#3	Rain depth (mm)	14,8	6,6	1,6	4,8	0,011
	Cu-P (mg/l)	2850,1	438,7	2849,9	1518,8	0,019
	Pb-D (mg/l)	3,1	0,7	2,9	1,5	0,019
#4	Benzo(a)pyrene (mg/l)	53,3	8,7	0,0	12,9	0,001
	Benzo(k)fluoranthene (mg/l)	30,0	6,9	0,0	6,7	0,001
	Chrysene (mg/l)	50,0	8,5	0,0	12,0	0,001
	Anthracene (mg/l)	10,0	5,4	0,0	1,3	0,001
	Benzo(b)fluoranthene (mg/l)	60,0	9,6	0,0	14,6	0,001
	Benzo(a)anthracene (mg/l)	60,0	9,6	0,0	14,6	0,001
	Fluoranthene (mg/l)	170,0	26,2	0,0	42,3	0,001
	Pyrene (mg/l)	120,0	20,0	0,0	29,7	0,001
	Phenanthrene (mg/l)	60,0	25,8	0,0	17,3	0,048
	Zn-P (mg/l)	300,0	62,9	0,0	82,6	0,004

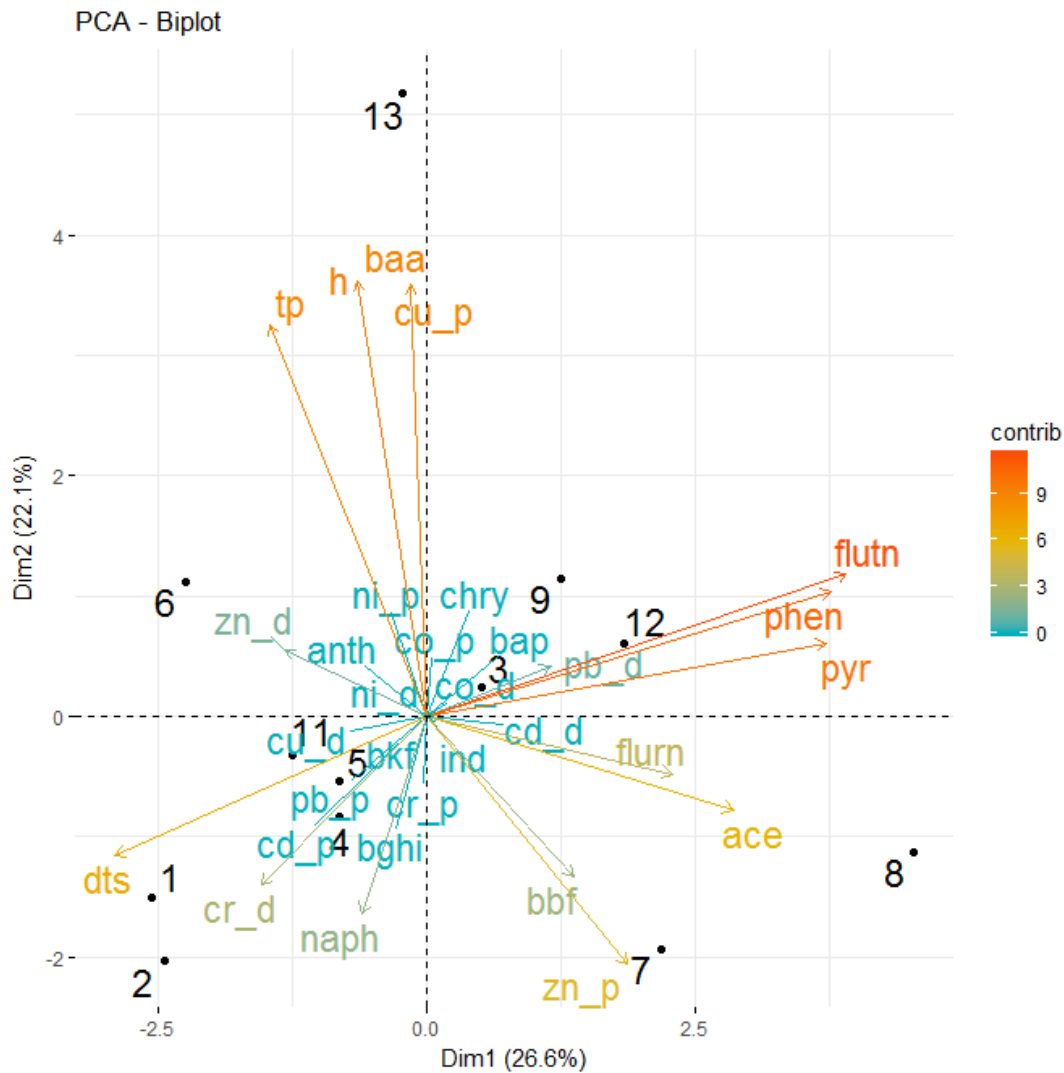
Annexe 12. Correlation ellipses defining four sampled rainfall groups determined through a Hierarchical Ascendant Classification (HAC) with dry period, rain duration and maximum intensity

Group #1 (in red) is composed of seven events (3, 4, 5, 7, 8, 10, and 11); group #2 of three events (6, 9, and 13); group #3 of two events (1, 2) and group #4 of one event (12).



Annexe 13. Principal components 1 and 2 obtained from a PCA of rainfall duration (tp), depth (h), dry period (dts), dissolved and particulate metals and PHAs concentrations in stormwater as variables and rainfalls (1 to 13) as individuals.

Contribution of variables is from high (in red) to low (in blue). Dim1 explains 26.6% of the variance in the data and Dim2 21.2%.



Annexe 14. Résultats des quatre campagnes de bio-essais en %

Toxicité générale											
Campagne	Echantillon	pH	Conductivité mS	IP 1 (AG)	IP 2 (NR)	Algue (WTS14)	Algue (CW15)	Septoria	Levure sauvage (S.c)	Levure Mutée (S.c)	Cell Hum (PBMC)
27/05/2016	Eaux pluviales	5.71	0.08	3	-8	-33	-31	61	-80	-55	-29
	Intermédiaire	5.5	0.08	4	8	-20	-30	-7	-82	-62	-33
	Sortie filtre	5.62	0.26	-2	-39	-70	-28	26	-88	-86	-24
12/09/2016	Entrée mare	7.44	0.37	3	2	-33	-73	-42	-86		23
	Sortie mare	7.38	0.36	4	4	-35	34*	-1	-87		-14
	Sortie filtre	7.76	0.56	8	-40*	-57	35*	-7	4		-14
	Mare naturelle	7.89	0.58	-3	-23	-61*	39*	-1	26		-2
07/12/2016	Entrée mare	6.55		1	10	124,4*	-77		-74		-55
	Sortie Filtre	7		5	-29	86,5*	-57*		-48		13
	Mare naturelle	6.7		1	-29	132,6*	-75		-26		-6
28/06/2017	Eaux pluviales	6.33	0.1	11	1	-2,3	250,8	1677	10	412	16
	Intermédiaire	6.6	0.5	-11	-67	-28,26	31,8	-192	-48	-97	16
	Sortie filtre	6.7	0.18	5	-29	-9,42	115,2	641	-29	-56	13

Génotoxicité							
Campagne	Echantillon	Œstrogène		Thyroidien		Androgène	
		Agoniste	Antagoniste	Agoniste	Antagoniste	Agoniste	Antagoniste
27/05/2016	Eaux pluviales	7,37	85,03	4,91	122,75	3,55	157,06
	Intermédiaire	62,67	57,51	4,38	132,33	5,99	158,54
	Sortie filtre	-24,64	81,44	-7,20	98,16	0,62	95,20
12/09/2016	Entrée mare	96,40	109,57	12,37	156,14	-3,19	99,93
	Sortie mare	102,18	103,55	13,71	139,71	-4,08	93,03
	Sortie filtre	99,11	136,55	7,45	99,19	-1,68	83,90

	Mare naturelle	108,68	137,62	2,99	103,65	-1,62	82,03
07/12/2016	Entrée mare	127,03	119,52	-0,34	131,56	12,56	116,74
	Sortie Filtre	16,85	75,89	2,23	120,05	2,30	128,59
	Mare naturelle	114,22	127,50	2,03	154,23	-3,36	117,72
28/06/2017	Eaux pluviales	17,50	98,46	-4,92	125,15	-0,28	79,61
	Intermédiaire	6,25	66,47	-14,81	70,68	2,03	86,48
	Sortie filtre	10,03	105,36	-3,36	124,49	2,66	96,08

Perturbation endocrinienne				
Campagne	Echantillon	Cellules humaines	Cellules humaines	Rec A
		Achn	LST174	
27/05/2016	Eaux pluviales	1,09	0,88	0,016
	Intermédiaire	0,84	0,77	-0,047
	Sortie filtre	1,29	0,94	0,056
12/09/2016	Entrée mare	1,46	0,83	1,858
	Sortie mare	1,02	0,79	1,356
	Sortie filtre	1,25	1,02	0,505
	Mare naturelle	1,36	0,90	1,180
07/12/2016	Entrée mare	0,96	0,84	-2,583
	Sortie Filtre	1,14	0,87	13,624
	Mare naturelle	1,04	0,94	3,890
28/06/2017	Eaux pluviales	1,17	0,92	-0,124
	Intermédiaire	0,99	1,31	-0,401
	Sortie filtre	1,05	0,86	-0,215

Annexe 15. Total concentration ($\mu\text{g/g}$) and sequential extraction of trace elements from the initial sand (sand #1) and along the CW's substrate depth (up to 25 cm)

The results are the average concentrations of the three replicates for Cu, Pb, Zn, Ni and Co and of the two replicates for the other elements (SD; standard deviation; *: obtained independently of sequential extraction; **: metal not detected in the total subsample)

Met al	Depth	Total *	Exchange able	SD	Carbon ates	SD	Fe-Mn Oxydes	SD	Organic matter	SD	Resid ual	SD	Recovery (%)
Cu	20-25 cm	<5	0.131	0.1	8.133	9.38	0.298	0.19	0.513	0.4	1.069	0.30	**
				13		4		0		45		6	
	10-20 cm	<5	0.185	0.1	7.420	0.20	0.268	0.92	0.480	0.4	1.341	4.16	**
				86		7		6		16		8	
Pb	0-10 cm	<5	0.257	0.3	7.030	0.21	0.300	0.52	0.433	0.3	0.905	3.92	**
				14		9		6		75		7	
	Sand #1	<5	0.538	0.8	4.857	0.12	0.294	1.81	0.450	0.3	2.434	2.65	**
				44		9		6		68		8	
Zn	20-25 cm	9.100	0.026	0.0	0.150	0.11	1.118	0.22	0.365	0.1	2.231	2.55	57%
				19		0		9		91		5	
	10-20 cm	8.337	0.025	0.0	0.162	0.20	1.177	2.28	0.414	0.2	2.253	0.62	52%
				17		8		3		53		8	
Ni	0-10 cm	9.024	0.028	0.0	0.186	0.19	1.197	2.77	0.354	0.1	2.429	0.63	54%
				21		3		0		85		8	
	Sand #1	10.31	0.029	0.0	0.228	0.25	1.109	3.45	0.243	0.0	3.213	0.59	53%
				7		25		6		62		0	
Zn	20-25 cm	<11	0.471	0.4	0.485	0.11	1.479	0.94	0.040	0.0	5.773	1.43	**
				41		8		0		00		5	
	10-20 cm	23.79	0.584	0.5	0.610	1.32	1.673	0.23	0.470	0.0	6.890	1.08	59%
				11		6		5		00		9	
Ni	0-10 cm	24.35	0.781	0.5	0.612	1.59	2.314	1.80	0.150	0.0	6.207	1.49	59%
				34		9		0		00		6	
	Sand #1	<11	0.716	0.2	0.396	0.02	1.710	1.28	0.138	0.1	9.099	0.91	**
				61		8		0		53		5	
Ni	20-25 cm	16.38	0.626	0.1	0.657	0.21	1.458	0.67	3.003	0.4	4.252	1.66	90%
				98		8		4		56		7	
	10-20 cm	14.73	0.608	0.2	0.582	0.21	1.014	3.58	2.252	0.9	5.288	0.23	98%
				75		3		3		19		1	
Co	0-10 cm	16.43	0.573	0.2	0.584	0.37	0.956	2.41	1.972	1.3	4.318	0.36	98%
				67		5		2		47		8	
	Sand #1	17.64	0.446	0.1	0.748	0.45	0.832	5.25	2.025	1.0	9.550	0.36	98%
				59		8		0		52		5	
Co	20-25 cm	3.267	0.702	0.3	0.188	0.12	0.178	0.03	0.401	0.2	0.837	0.54	83%
				39		6		9		10		9	
	10-20 cm	3.006	0.704	0.4	0.190	0.08	0.164	0.61	0.361	0.2	0.947	0.07	98%
				94		5		2		75		1	
V	0-10 cm	3.379	0.677	0.4	0.191	0.09	0.161	0.64	0.360	0.3	0.877	0.08	97%
				52		1		2		01		5	
	Sand #1	3.408	0.500	0.3	0.149	0.09	0.168	0.63	0.387	0.2	1.689	0.08	98%
				17		9		4		29		1	
V	20-25 cm	15.95	10.405	0.2	0.033	0.01	0.596	0.04	0.825	0.1	9.630	0.45	-35%
				62		7		5		46		3	
	10-20 cm	15.83	8.675	1.0	0.036	0.01	0.651	0.14	0.735	0.0	13.17	3.22	-47%
				96		4		7		70		0	
As	0-10 cm	17.07	8.945	1.7	0.044	0.03	0.651	0.09	0.695	0.1	9.565	1.03	-17%
				04		1		5		78		9	
	Sand #1	36.81	7.290	2.0	0.047	0.02	0.572	0.12	0.645	0.1	13.47	0.95	40%
				51		4		2		10		5	
As	20-25 cm	4.615	6.250	1.0	0.210	0.03	1.397	0.04	0.849	0.3	10.55	0.16	-317%
				89		9		7		95		5	
	10-20 cm	4.489	5.535	1.1	0.226	0.04	1.414	0.47	0.647	0.1	12.02	3.84	-342%
				10		5		5		46		0	
As	0-10 cm	5.067	6.025	2.1	0.263	0.08	1.254	0.15	0.635	0.1	11.22	1.27	-283%
				43		5		1		23		0	
	Sand #1	5.767	5.470	1.9	0.317	0.06	1.786	0.91	0.652	0.1	13.45	0.94	-276%
				37		9		1		18		5	

Rb	20-25	60.97 0	0.128	0.0 59	0.087	0.00 1	0.161	0.03 2	0.298	0.0 37	42.75 0	3.18 2	29%
	10-20	61.10 0	0.123	0.0 57	0.089	0.01 2	0.180	0.03 5	0.294	0.0 18	47.40 0	10.7 48	21%
	0-10	62.19 0	0.123	0.0 59	0.090	0.01 3	0.166	0.04 1	0.279	0.1 07	45.50 0	12.0 21	26%
	Sand #1	66.18 0	0.096	0.0 56	0.076	0.00 9	0.164	0.06 4	0.272	0.0 79	33.30 0	12.0 21	49%
Sr	20-25	224.3 00	1.837	0.4 43	68.600	10.0 41	17.645	13.6 54	0.648	0.2 75	30.65 0	5.58 6	47%
	10-20	210.2 00	1.859	0.4 97	76.350	28.2 14	22.150	2.89 9	0.859	0.1 15	35.00 0	12.3 04	35%
	0-10	221.5 00	1.740	0.3 27	77.450	22.4 15	15.625	7.67 2	0.531	0.0 51	30.50 0	9.19 2	43%
	Sand #1	241.9 00	2.620	0.3 39	74.550	24.5 37	19.150	11.5 26	0.610	0.1 95	41.60 0	14.0 01	43%
Nb	20-25	3.288 07	0.010	0.0 10	0.003	0.00 2	0.094	0.02 8	0.259	0.0 70	3.865 4	1.05 4	-29%
	10-20	3.239 10	0.010	0.0 10	0.003	0.00 2	0.104	0.04 2	0.231	0.0 63	4.675 4	2.45 4	-55%
	0-10	3.493 10	0.011	0.0 10	0.003	0.00 1	0.104	0.02 8	0.316	0.0 98	3.990 2	0.96 2	-27%
	Sand #1	3.596 06	0.013	0.0 06	0.004	0.00 2	0.122	0.02 7	0.132	0.0 31	7.625 9	1.61 9	-120%
Mo	20-25	LD 03	0.009	0.0 03	0.024	0.02 8	0.043	0.01 0	0.026	0.0 09	0.503 3	0.33 3	**
	10-20	LD 04	0.007	0.0 04	0.041	0.05 3	0.043	0.01 5	0.020	0.0 00	0.560 4	0.29 4	**
	0-10	LD 05	0.007	0.0 05	0.042	0.05 5	0.042	0.01 0	0.017	0.0 02	0.490 9	0.35 9	**
	Sand #1	LD 01	LD	**	0.019	0.02 1	0.056	0.02 7	0.026	0.0 04	1.244 6	1.36 6	**
Cd	20-25	LD 00	LD	**	0.017	0.00 0	LD	**	0.004	0.0 00	0.095 4	0.06 4	**
	10-20	LD 01	LD	**	0.013	0.00 1	LD	**	0.005	0.0 00	0.101 7	0.03 7	**
	0-10	LD 07	LD	**	0.011	0.0 07	LD	**	0.005	0.0 01	0.114 5	0.08 5	**
	Sand #1	LD 01	LD	**	0.014	0.00 0	LD	**	0.005	0.0 01	0.152 0	0.12 0	**
Cs	20-25	1.969 15	0.019	0.0 15	0.010	0.00 3	0.073	0.00 6	0.068	0.0 04	2.040 4	0.01 4	-12%
	10-20	1.991 14	0.017	0.0 14	0.010	0.00 2	0.076	0.00 2	0.067	0.0 06	2.353 0	0.52 0	-27%
	0-10	2.048 14	0.018	0.0 14	0.011	0.00 1	0.077	0.00 7	0.063	0.0 06	2.152 8	0.16 8	-13%
	Sand #1	2.137 11	0.015	0.0 11	0.010	0.00 2	0.070	0.00 6	0.067	0.0 02	2.460 2	0.38 2	-23%
Ba	20-25	248.5 00	2.565	0.8 70	1.609	0.07 1	1.040	0.07 3	1.007	0.2 81	106.1 50	51.8 31	55%
	10-20	241.5 00	2.475	0.7 57	1.683	0.04 5	1.250	0.18 4	0.998	0.1 85	100.7 00	65.3 37	56%
	0-10	251.3 00	2.593	0.7 17	1.751	0.05 5	1.105	0.05 9	1.081	0.0 98	63.00 0	29.2 74	72%
	Sand #1	265.5 00	3.005	0.7 71	1.325	0.12 2	0.803	0.03 4	0.926	0.1 80	106.9 00	77.6 40	57%
La	20-25	11.83 0	0.006	0.0 02	0.423	0.03 7	0.682	0.00 4	0.263	0.0 86	2.162 5	0.46 5	86%
	10-20	12.82 0	0.004	0.0 00	0.438	0.04 0	0.756	0.03 3	0.272	0.0 67	2.361 0	0.48 0	86%
	0-10	12.24 0	0.004	0.0 01	0.449	0.02 2	0.700	0.00 7	0.233	0.0 24	2.468 1	0.78 1	75%
	Sand #1	10.84 0	0.005	0.0 02	0.426	0.04 3	0.779	0.05 3	0.306	0.0 63	3.925 8	0.72 8	84%
Ce	20-25	23.89 0	LD	**	0.790	0.06 6	1.611	0.06 2	0.511	0.2 13	8.530 1	6.49 1	52%
	10-20	26.22 0	LD	**	0.805	0.06 2	1.777	0.03 3	0.536	0.1 39	10.06 5	5.70 6	50%
	0-10	24.89 0	LD	**	0.833	0.04 1	1.675	0.03 0	0.471	0.0 88	12.37 0	11.2 71	38%

Pr	Sand #1	22.210	LD	**	0.776	0.085	1.893	0.220	0.575	0.131	31.030	34.040	-54%
	20-25	2.898	0.002	0.000	0.111	0.011	0.238	0.013	0.075	0.027	0.522	0.122	83%
	10-20	3.177	0.002	0.001	0.115	0.007	0.265	0.001	0.077	0.020	0.589	0.124	82%
	0-10	3.036	0.001	0.000	0.117	0.004	0.247	0.008	0.065	0.012	0.606	0.156	71%
Nd	Sand #1	2.712	0.001	0.000	0.111	0.011	0.277	0.028	0.083	0.018	0.867	0.161	81%
	20-25	10.910	0.004	0.001	0.472	0.051	1.063	0.080	0.292	0.106	1.913	0.448	66%
	10-20	11.830	0.003	0.000	0.485	0.031	1.139	0.044	0.301	0.086	2.168	0.470	65%
	0-10	11.200	0.002	0.000	0.500	0.014	1.092	0.053	0.260	0.059	2.208	0.555	64%
Sm	Sand #1	10.090	0.004	0.003	0.473	0.045	1.226	0.107	0.317	0.074	3.055	0.530	50%
	20-25	2.229	0.003	0.001	0.123	0.016	0.305	0.045	0.069	0.027	0.368	0.086	61%
	10-20	2.361	0.002	0.001	0.128	0.001	0.313	0.019	0.072	0.022	0.421	0.087	60%
	0-10	2.285	0.002	0.000	0.129	0.003	0.305	0.030	0.061	0.018	0.426	0.120	60%
Eu	Sand #1	2.112	0.001	0.000	0.122	0.009	0.327	0.020	0.071	0.018	0.564	0.091	49%
	20-25	0.485	0.002	0.000	0.035	0.004	0.061	0.015	0.013	0.004	0.119	0.010	53%
	10-20	0.485	0.002	0.002	0.036	0.002	0.067	0.008	0.014	0.004	0.131	0.025	48%
	0-10	0.490	0.001	0.000	0.037	0.002	0.062	0.007	0.012	0.003	0.121	0.029	53%
Gd	Sand #1	0.511	0.001	0.000	0.036	0.003	0.068	0.001	0.015	0.004	0.162	0.033	45%
	20-25	1.836	0.002	0.000	0.133	0.014	0.302	0.053	0.064	0.024	0.305	0.089	56%
	10-20	1.816	LD	**	0.137	0.006	0.314	0.025	0.067	0.021	0.348	0.028	52%
	0-10	1.962	LD	**	0.138	0.004	0.307	0.040	0.059	0.016	0.370	0.151	55%
Tb	Sand #1	1.773	0.001	0.000	0.136	0.009	0.327	0.005	0.066	0.019	0.531	0.199	40%
	20-25	0.278	0.001	0.001	0.020	0.002	0.043	0.008	0.010	0.003	0.042	0.012	59%
	10-20	0.275	0.001	0.002	0.020	0.001	0.044	0.003	0.010	0.002	0.047	0.004	55%
	0-10	0.296	0.001	0.000	0.021	0.001	0.043	0.006	0.009	0.002	0.051	0.021	58%
Dy	Sand #1	0.276	0.001	0.000	0.020	0.001	0.045	0.001	0.010	0.002	0.064	0.020	49%
	20-25	1.685	LD	**	0.118	0.015	0.233	0.056	0.058	0.020	0.246	0.062	61%
	10-20	1.630	LD	**	0.122	0.003	0.239	0.027	0.062	0.014	0.278	0.018	57%
	0-10	1.825	LD	**	0.124	0.000	0.235	0.037	0.054	0.012	0.303	0.130	61%
Er	Sand #1	1.691	0.001	0.000	0.123	0.004	0.246	0.001	0.058	0.015	0.367	0.120	53%
	20-25	0.888	0.001	0.001	0.063	0.010	0.099	0.026	0.029	0.009	0.146	0.038	62%
	10-20	0.871	0.002	0.002	0.065	0.001	0.104	0.012	0.031	0.005	0.163	0.002	58%
	0-10	1.006	0.001	0.000	0.066	0.001	0.099	0.019	0.028	0.004	0.184	0.089	63%
Tm	Sand #1	0.894	0.001	0.000	0.065	0.002	0.106	0.008	0.029	0.007	0.221	0.100	53%
	20-25	0.132	0.001	0.001	0.008	0.001	0.013	0.004	0.004	0.001	0.022	0.006	63%
	10-20	0.132	0.001	0.002	0.008	0.001	0.013	0.002	0.004	0.000	0.024	0.002	61%

	0-10	0.145	0.001	0.0	0.008	0.00	0.013	0.00	0.004	0.0	0.028	0.01	63%
				00		0		2		00		4	
	Sand #1	0.128	0.000	0.0	0.008	0.00	0.014	0.00	0.004	0.0	0.034	0.01	53%
				00		0		1		01		8	
Yb	20-25	0.888	0.002	0.0	0.050	0.00	0.072	0.02	0.024	0.0	0.151	0.04	66%
				01		8		2		07		6	
	10-20	0.866	0.002	0.0	0.051	0.00	0.076	0.01	0.026	0.0	0.164	0.01	63%
				02		2		4		04		1	
	0-10	0.999	LD	**	0.053	0.00	0.072	0.01	0.022	0.0	0.186	0.09	67%
						0		2		04		4	
	Sand #1	0.882	0.001	0.0	0.052	0.00	0.074	0.01	0.024	0.0	0.233	0.12	56%
				00		3		0		05		6	
Lu	20-25	0.129	0.001	0.0	0.007	0.00	0.010	0.00	0.003	0.0	0.023	0.00	65%
				01		1		4		01		8	
	10-20	0.132	0.001	0.0	0.007	0.00	0.011	0.00	0.003	0.0	0.025	0.00	64%
				02		0		2		00		3	
	0-10	0.149	0.001	0.0	0.008	0.00	0.010	0.00	0.003	0.0	0.028	0.01	67%
				00		0		2		00		5	
	Sand #1	0.132	0.000	0.0	0.008	0.00	0.010	0.00	0.003	0.0	0.038	0.02	55%
				00		0		2		01		3	
Th	20-25	4.213	0.002	0.0	0.085	0.04	0.303	0.02	0.196	0.0	0.144	0.08	83%
				00		4		5		54		4	
	10-20	4.427	0.002	0.0	0.085	0.05	0.320	0.06	0.186	0.0	0.156	0.05	83%
				01		6		0		40		3	
	0-10	4.470	0.002	0.0	0.093	0.06	0.295	0.06	0.187	0.0	0.175	0.15	83%
				00		1		0		10		5	
	Sand #1	4.056	0.002	0.0	0.089	0.06	0.369	0.06	0.164	0.0	0.384	0.05	75%
				01		7		9		10		8	
U	20-25	0.987	0.037	0.0	0.052	0.01	0.065	0.00	0.090	0.0	0.046	0.02	71%
				25		3		5		83		9	
	10-20	0.960	0.036	0.0	0.052	0.00	0.070	0.00	0.038	0.0	0.073	0.03	72%
				23		4		6		04		5	
	0-10	0.975	0.037	0.0	0.050	0.00	0.070	0.01	0.039	0.0	0.064	0.04	73%
				24		5		2		07		5	
	Sand #1	1.211	0.047	0.0	0.073	0.00	0.086	0.01	0.045	0.0	0.122	0.05	69%
				21		6		5		16		3	

Annexe 16. Résultats de la modélisation des flux de micropolluants en entrée du système de traitement pour 105 évènements pluvieux déversants

Evènement pluvieux	Volume ruisselé expérimental (m3)	Flux en entrée du système (mg)						
		Zn	Cr	Cu	Pb	Ni	Cd	Somme HAP
1	9	5731	60	726	787	77	10	22378
2	9	6192	65	785	851	83	11	24179
3	10	6258	66	793	860	84	11	24436
4	8	5072	53	643	697	68	9	19806
5	321	211159	2221	26754	29004	2821	384	824528
6	131	86257	907	10929	11848	1152	157	336813
7	166	109199	1149	13836	14999	1459	199	426397
8	9	6008	63	761	825	80	11	23461
9	10	6258	66	793	860	84	11	24436
10	36	23826	251	3019	3273	318	43	93036
11	19	12186	128	1544	1674	163	22	47585
12	15	10079	106	1277	1384	135	18	39354
13	9	6126	64	776	841	82	11	23921
14	18	12121	127	1536	1665	162	22	47328
15	11	7180	76	910	986	96	13	28037
16	4	2898	30	367	398	39	5	11318
17	7	4875	51	618	670	65	9	19034
18	41	26744	281	3389	3674	357	49	104431
19	20	13109	138	1661	1801	175	24	51187
20	13	8498	89	1077	1167	114	15	33181
21	17	11001	116	1394	1511	147	20	42956
22	7	4413	46	559	606	59	8	17234
23	2	1317	14	167	181	18	2	5144
24	10	6851	72	868	941	92	12	26751
25	8	5336	56	676	733	71	10	20835
26	4	2371	25	300	326	32	4	9260
27	15	9881	104	1252	1357	132	18	38583
28	11	7510	79	951	1031	100	14	29323
29	1	922	10	117	127	12	2	3601
30	36	23912	251	3030	3284	319	44	93370
31	1	593	6	75	81	8	1	2315
32	16	10342	109	1310	1421	138	19	40383
33	4	2767	29	351	380	37	5	10803
34	9	5731	60	726	787	77	10	22378
35	1	922	10	117	127	12	2	3601
36	3	1779	19	225	244	24	3	6945
37	17	11067	116	1402	1520	148	20	43213

38	18	11659	123	1477	1602	156	21	45528
39	3	1844	19	234	253	25	3	7202
40	29	18906	199	2395	2597	253	34	73822
41	1	856	9	109	118	11	2	3344
42	13	8300	87	1052	1140	111	15	32410
43	4	2557	27	324	351	34	5	9985
44	13	8403	88	1065	1154	112	15	32813
45	7	4282	45	543	588	57	8	16722
46	9	6113	64	775	840	82	11	23870
47	2	1519	16	192	209	20	3	5931
48	11	6954	73	881	955	93	13	27153
49	4	2959	31	375	406	40	5	11554
50	2	1389	15	176	191	19	3	5422
51	1	852	9	108	117	11	2	3328
52	13	8566	90	1085	1177	114	16	33447
53	4	2854	30	362	392	38	5	11145
54	13	8649	91	1096	1188	116	16	33771
55	3	2149	23	272	295	29	4	8392
56	5	2987	31	378	410	40	5	11662
57	14	9495	100	1203	1304	127	17	37075
58	10	6319	66	801	868	84	11	24675
59	3	2156	23	273	296	29	4	8417
60	14	9426	99	1194	1295	126	17	36806
61	25	16567	174	2099	2276	221	30	64691
62	48	31755	334	4023	4362	424	58	123994
63	4	2898	30	367	398	39	5	11318
64	153	100789	1060	12770	13844	1346	183	393560
65	1	593	6	75	81	8	1	2315
66	12	7971	84	1010	1095	106	15	31123
67	1	856	9	109	118	11	2	3344
68	73	48061	505	6089	6602	642	87	187667
69	7	4545	48	576	624	61	8	17748
70	2	1581	17	200	217	21	3	6173
71	5	3030	32	384	416	40	6	11832
72	18	11528	121	1461	1583	154	21	45013
73	57	37536	395	4756	5156	501	68	146571
74	2	1186	12	150	163	16	2	4630
75	39	25446	268	3224	3495	340	46	99361
76	56	36663	386	4645	5036	490	67	143160
77	69	45281	476	5737	6220	605	82	176812
78	83	54454	573	6899	7480	727	99	212632
79	2	1581	17	200	217	21	3	6173
80	21	13570	143	1719	1864	181	25	52987
81	45	29379	309	3722	4035	392	53	114720
82	1	593	6	75	81	8	1	2315

83	11	7312	77	926	1004	98	13	28551
84	34	22605	238	2864	3105	302	41	88267
85	245	161489	1698	20461	22182	2157	294	630577
86	1	922	10	117	127	12	2	3601
87	3	1910	20	242	262	26	3	7459
88	63	41500	436	5258	5700	554	76	162048
89	4	2437	26	309	335	33	4	9517
90	13	8726	92	1106	1199	117	16	34074
91	4	2767	29	351	380	37	5	10803
92	7	4677	49	593	642	62	9	18263
93	2	1449	15	184	199	19	3	5659
94	25	16666	175	2112	2289	223	30	65076
95	14	9025	95	1143	1240	121	16	35239
96	26	17390	183	2203	2389	232	32	67906
97	5	3360	35	426	461	45	6	13118
98	10	6785	71	860	932	91	12	26494
99	7	4758	50	603	653	64	9	18577
100	6	4021	42	509	552	54	7	15700
101	6	3687	39	467	506	49	7	14398
102	5	3125	33	396	429	42	6	12204
103	7	4937	52	626	678	66	9	19278
104	11	7045	74	893	968	94	13	27510
105	85	55866	588	7078	7674	746	102	218145

Annexe 17. Erreurs relatives calculées pour les métaux totaux et la somme des HAP (max : erreur relative calculée avec la valeur théorique maximale ; moy : erreur relative calculée avec la valeur théorique moyenne ; min : erreur relative calculée avec la valeur théorique minimale)

	Zn			Cr			Cu			Pb			ΣHAP		
	Max	Mo y	Mi n	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min
04/10/2 015	1403 %	411 %	- 89 %	247 %	180 %	151 %	313 2%	158 5%	157 %	8867 %	355 3%	202 8%	195904 6%	186755 3%	179131 2%
09/12/2 015	1124 %	316 %	- 91 %	248 %	180 %	152 %	313 9%	158 9%	157 %	8888 %	356 1%	203 2%	341175 5%	325241 9%	311964 4%
23/02/2 015	1151 %	326 %	- 91 %	144 %	97%	77%	217 7%	108 7%	81 %	6217 %	247 3%	139 9%	148714 4%	141768 8%	135981 1%
25/03/2 015	143 %	- 17 %	- 98 %	- 22%	- 37%	- 44%	134 6%	654 %	15 %	3913 %	153 5%	852 %	106900 5%	101907 7%	977472 %
26/04/2 016	882 %	234 %	- 93 %	214 %	153 %	127 %	282 6%	142 5%	132 %	8017 %	320 7%	182 6%	216229 9%	206131 4%	197716 3%
23/05/2 016	168 %	-9%	- 98 %	14%	-8%	- 17%	963 %	454 %	- 16 %	2849 %	110 1%	600 %	107257 4%	102248 0%	980736 %
21/10/2 016	1190 %	339 %	- 90 %	244 %	177 %	149 %	310 2%	156 9%	154 %	8785 %	351 9%	200 8%	194103 2%	185038 0%	177484 0%
28/02/2 017	1589 %	475 %	- 87 %	410 %	311 %	269 %	465 0%	237 6%	277 %	1308 0%	526 9%	302 7%	201125 9%	191732 7%	183905 4%
21/03/2 017	516 %	110 %	- 95 %	119 %	76%	59%	193 9%	963 %	62 %	5558 %	220 5%	124 2%	987419 %	941301 %	902871 %
26/04/2 017	452 %	88 %	- 96 %	117 5%	928 %	824 %	302 1%	152 7%	148 %	7989 %	319 5%	181 9%	307412 %	293051 %	281084 %
04/05/2 017	1093 %	306 %	- 91 %	207 5%	165 3%	147 5%	359 6%	182 6%	194 %	1633 2%	659 4%	379 9%	416284 5%	396843 3%	380642 9%
13/05/2 017	1219 %	349 %	- 90 %	844 %	661 %	584 %	277 0%	139 6%	128 %	5369 %	212 8%	119 8%	205754 9%	196145 5%	188138 0%
03/06/2 017	1133 %	320 %	- 91 %	128 6%	101 7%	904 %	155 1%	760 %	31 %	5252 %	208 0%	117 0%	217586 4%	207424 5%	198956 6%

Annexe 18. Calcul des intégrales par la méthode de Gauss-Legendre à quatre points d'intégration

L'intégrale I est calculée à l'aide de la méthode de Gauss-Legendre à quatre points d'intégration (n=3) sur l'intervalle $[\theta_j, \theta_{j+1}]$:

$$I(\Theta) = \int_{\theta_j}^{\theta_{j+1}} D(\theta) d\theta$$

Un changement de variable est nécessaire afin de calculer I sur le domaine d'application de la méthode de Gauss-Legendre, avec $t \in [-1 ; 1]$:

$$I(t) = \frac{\Delta\theta_1}{2} \int_{-1}^1 D\left(\frac{\Delta\theta_1}{2}t + \frac{\Delta\theta_2}{2}\right) dt$$

avec $\Delta\theta_1 = \theta_{j+1} - \theta_j$ et $\Delta\theta_2 = \theta_{j+1} + \theta_j$.

L'intégrale I est approximée par \tilde{I} telle que :

$$\tilde{I} = \frac{\Delta\theta_1}{2} \sum_0^3 \omega_i D\left(\frac{\Delta\theta_1}{2}x_i + \frac{\Delta\theta_2}{2}\right)$$

Avec ω_i les coefficients associés aux points x_i (ici $i \in [0 ; 3]$) fournis dans le tableau suivant :

n+1	$2\omega_i$	x_i
1	2	0
2	1, 1	$-1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}$
3	5/9, 8/9, 5/9	$-\sqrt{3/5}, 0, \sqrt{3/5}$
4	$\frac{18-\sqrt{30}}{36}, \frac{18+\sqrt{30}}{36}, \frac{18+\sqrt{30}}{36}, \frac{18-\sqrt{30}}{36}$	$-\sqrt{(3+2\sqrt{6/5})/7}, -\sqrt{(3-2\sqrt{6/5})/7},$ $\sqrt{(3-2\sqrt{6/5})/7}, \sqrt{(3+2\sqrt{6/5})/7}$

Annexe 19. Résultats du calage par optimisation inverse des paramètres Ks, α et n

Couche 1										
	Avril1	Avril2	Mai1	Mai2	Mai3	Juin1	Juin2	Septembre1	octobre1	octobre2
α	0,6	0,149	0,063	0,135	0,135	0,244	0,035	0,08	0,145	0,135
n	2,68	2,827	3,965	2,68	2,68	2,304	2,68	2,68	2,68	2,68
Ks	0,018	0,025	0,025	0,015	0,025	0,03	0,025	0,013	0,025	0,02331
Couche 2										
	Avril1	Avril2	Mai1	Mai2	Mai3	Juin1	Juin2	Septembre1	octobre1	octobre2
α	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145	0,145
n	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68
Ks	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Couche 3										
	Avril1	Avril2	Mai1	Mai2	Mai3	Juin1	Juin2	Septembre1	octobre1	octobre2
α	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035
n	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Ks	0,188	0,003	0,007	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,022

Liste des communications

Liste des communications

Conférences nationales

Walaszek M., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). Dynamique de rétention des micropolluants par un système extensif de traitement de rejets urbains de temps de pluie stricts d'un bassin versant résidentiel. Présentation orale à la journée technique HYDREOS « Gestion des eaux pluviales dans la ville durable », 27 avril, Strasbourg.

Conférences internationales

Posters

Walaszek, M., Caner-Chabran A., Laurent J., Branchu P., Mucig C., Schwager J. Bois P., Wanko A. (2016). Trace metals trapping dynamics in urban stormwater constructed treatment wetlands: Cases study in Strasbourg, Moulins-les-Metz and Leuville-sur-Orge. NOVATECH, 28 juin-1 juillet 2016, Lyon.

Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). The life of an urban stormwater constructed wetland: 2 years of seasonal effects on hydraulic, physico-chemical dynamics and metals release risk. Symposium for Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL), 21-25 août, Big Sky, Montana.

Présentation orales

Walaszek M., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2015). Ponding water ultrasonic measurements in urban stormwater constructed wetland: clogging monitoring and Phragmites australis allometric parameters survey. Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL), 13-18 septembre, York.

Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2016). Dynamic storage of micropollutants in an urban stormwater combined pond-constructed wetland treatment system. GRUTTEE (Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux), 11-13 octobre, Poitiers.

Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). Metals and PAHs removal linked to rain events characteristics and micropollutant accumulation in an urban stormwater constructed wetland. Symposium for Wetland Pollutant Dynamics and Control (WETPOL), 21-25 août, Big Sky, Montana.

Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). Dynamic storage of metals and PAHs in an urban stormwater combined pond-constructed wetland treatment system. GRUTTEE (Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux), 24-26 octobre, Strasbourg.

Publications

Articles

Walaszek M., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2018). Dynamique de rétention des micropolluants par un système extensif de traitement de rejets urbains de temps de pluie stricts d'un bassin versant résidentiel. Article accepté par la Revue de Sciences de l'eau/Journal of Water Science.

Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). Dynamic storage of metals and PAHs in an urban stormwater combined pond-constructed wetland treatment system. Article soumis à Science of the Total Environment (STOTEN-D-17-08802).

Walaszek M., Lenormand E., Laurent J., Bois P., Wanko A. (2017). Urban stormwater treatment by combined pond-constructed wetland: seasonality impacts on hydraulic efficiency, physico-chemical behavior and metals occurrence. Article soumis à Science of the Total Environment (STOTEN-D-17-08938).

Walaszek M., Del Nero M., Laurent J., Bois P., Wanko A. (?). Sorption behavior of copper, lead and zinc by a constructed wetland treating urban stormwater. Article en cours de soumission.

Chapitre d'ouvrage

Bois, P., Beisel, J.-N., Heitz, C., Katinka, L., Laurent, J., Pierrette, M., Walaszek, M., Wanko, A., 2017. Integrated blue and green corridor restoration in Strasbourg: green toads, citizens and long-term issues, in: Ecological Wisdom in Restoration Engineering. Varennyam Achal and Abhijit Mukherjee. Springer edition. Chapitre accepté..

Dynamique des flux de micropolluants et mécanismes de dépollution des rejets pluviaux urbains stricts à travers une technique alternative

Approche multi-échelles par des méthodes expérimentale et numérique

Résumé

Afin de limiter les impacts négatifs des rejets pluviaux urbains stricts (RPUS) sur l'hydraulique et la qualité des milieux naturels, des techniques alternatives sont mises en place. A Strasbourg (France, 67), une mare de sédimentation suivie d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical collecte, stocke et traite les eaux de ruissellement d'un bassin versant résidentiel (2,7ha) depuis 5 ans. L'objectif de cette thèse est de (i) déterminer l'efficacité hydraulique et de traitement de la filière, (ii) évaluer les dynamiques de stockage des métaux et des hydrocarbures aromatiques polycycliques en temps de pluie et en temps sec, (iii) anticiper l'impact des variations climatiques sur l'efficacité de la filière, (iv) évaluer le comportement de sorption du cuivre, plomb et zinc dans le filtre et (v) modéliser les flux en entrée et en sortie de la filière.

Trois années de suivi hydraulique, hydrologique et physico-chimique sur le site et 13 campagnes de prélèvement en temps pluie ont permis de montrer que les efficacités de la filière sont constantes au cours de l'année. Les RPUS sont caractérisés par de fortes concentrations en zinc, et les concentrations en micropolluants sont dépendantes de l'importance de la pluie. De plus, des expériences réalisées sur le sable du filtre (analyses chimiques, extractions séquentielles, expériences batch) ont montré que la rétention des métaux dans le filtre dépend du pH et de la concentration en métaux. Un modèle basé sur l'équation de Richards a été développé et permet de reproduire avec succès les écoulements verticaux 1D dans le filtre.

Mots-clés : *eaux pluviales, technique alternative, filtre planté de roseaux, métaux, hydrocarbure aromatique polycycliques, saisonnalité*

Abstract

Stormwaters are identified as a major source of pollution for waterbodies. Particularly, metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in stormwater are known as the most toxic compounds for the fauna and flora. To limit the impact of these micropollutants on hydrosystems quality, stormwater constructed wetlands (SCW) have been built worldwide. This study aims i) to assess the efficiency of a 5-years-old SCW that combined a sedimentation pond followed by a vertical flow sand filter in urban area (Strasbourg 67, France), ii) to determine micropollutants storage in water and soils during dry period, (iii) to investigate the seasonality impacts on SCW performances, (iv) to evaluate copper, lead and zinc sorption behavior on the filter sand and (v) to model micropollutants and rain water fluxes from the catchment to the filter output.

3 years of on-site monitoring and 13 rain event sampling campaigns have shown that SCW hydraulic and treatment performances are constant over the year. Rain water is characterized by high loads of zinc and its micropollutants loads depend on the rain event depth. Then, chemical analyses, sequential extractions and batch experiments performed on the SCW substrate highlight that metals mobility in the filter is affected by pH and metal concentration. A model based on the Richard's equation has been developed and predicts with success the 1-D vertical flow in the filter.

Key words: *stormwater, pond, constructed wetland, metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, seasonality*