



HAL
open science

Les zones de rejet végétalisées de grande taille : observation et modélisation

Nicolas Maurice

► **To cite this version:**

Nicolas Maurice. Les zones de rejet végétalisées de grande taille : observation et modélisation. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0091 . tel-03856049

HAL Id: tel-03856049

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03856049v1>

Submitted on 16 Nov 2022

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 LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Énergie

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des procédés, des produits et des molécules

Les zones de rejets végétalisées de grande taille : observation et modélisation

Nicolas MAURICE

Soutenance prévue le 13 juillet 2022

Membres du jury :

Alain Geffard	Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne	Président du Jury
Christophe Dagot	Professeur, Université de Limoges	Rapporteur
Jean-Marc Choubert	Ingénieur de recherche, INRAE, Villeurbanne	Rapporteur
Sylvie Dousset	Professeure, Université de Lorraine	Examinatrice
Xavier Bellanger	Maître de conférences, Université de Lorraine	Invité
Nouceiba Adouani	Maître de conférences, Université de Lorraine	Codirectrice de thèse
Marie-Noëlle Pons	Directrice de recherche, Université de Lorraine	Directrice de thèse

Remerciements

Ces lignes seront les dernières que j'écrirai sur mon manuscrit. Souvent, la rédaction des remerciements indique que les travaux de thèse sont terminés et que la soutenance est déjà passée. Pour moi, cela signifie qu'une page se tourne, je suis un peu nostalgique, je me revois dans mon bureau en train de rédiger ou de traiter ma tonne de résultats. Ces années sont passées beaucoup trop vite mais j'ai appris énormément.

Je voudrais commencer par raconter une petite anecdote qui a eu un impact majeur sur la suite des événements. Au tout début, le poste proposé auquel j'avais postulé était un poste d'ingénieur pour un an. J'avais postulé car le sujet me plaisait et que pendant un an je pouvais économiser pour ensuite partir voyager à travers le monde. Mais à la fin de mon entretien, la personne en face de moi m'a dit : « Vous savez, je sais que vous êtes intéressé par un doctorat. Alors, si vous le désirez, je peux transformer le poste d'ingénieur en sujet de thèse. », je suis sorti de cet entretien avec un sourire jusqu'aux oreilles. Et cette personne c'était celle qui allait devenir mon encadrante, ma mentore, ma directrice de thèse pendant cette folle aventure qui est la thèse, c'était Marie-Noëlle Pons. Je ne sais comment vous remercier pour tout ce que vous avez réalisé, sans vous ce manuscrit ne serait pas aussi riche, je n'aurais pas réussi à obtenir tous ces résultats. Vous m'avez énormément aidé lors de toutes les campagnes de prélèvements à Reims (une quarantaine au total), guidé, écouté, conseillé. Merci de m'avoir accepté comme doctorant et de m'avoir fait confiance. Les sorties dans les Vosges ou en forêt de la Reine vont aussi me manquer. Nouceiba Adouani, ma codirectrice de thèse, a peut-être été plus discrète durant mon doctorat mais elle a aussi contribué à sa réussite. Je voudrais te remercier pour le temps que tu as passé pour relire mon manuscrit (c'est une longue tâche), me poser les bonnes questions, me conseiller. Si je continue dans la recherche c'est aussi grâce à vous deux, vous êtes des femmes passionnées par votre travail et vous le transmettez parfaitement.

Je remercie également les membres de mon jury, Christophe Dagot, Jean-Marc Choubert, Sylvie Dousset, Alain Geffard et Xavier Bellanger d'avoir accepté d'évaluer ce travail. La discussion lors de ma soutenance a été extrêmement riche. Un merci particulier à Sylvie et Xavier qui ont également accepté de constituer mon comité de suivi, et qui ont eu des propositions éclairées lors de nos différents échanges. Merci à Xavier qui m'a également accueilli au sein du LCPME, le laboratoire auquel il est rattaché, ce qui m'a permis de développer de nouvelles compétences mais aussi d'enrichir mes résultats de thèse. Je veux par ailleurs remercier les financeurs qui ont contribué de loin ou de près au bon déroulement de cette thèse, le MEDDE (Ministère Écologie Énergie Territoires), l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN) et le Grand Reims et tout particulièrement Cécile Pochet, cheffe du service protection du milieu récepteur à Reims. Je remercie en outre Laurent Falk, directeur du LRGP, pour son accueil au sein du laboratoire. Cette thèse n'aurait pu être possible sans le soutien technique et les formations dispensées par Steve Pontvianne au LRGP. Merci pour ta disponibilité et tes conseils quant à l'utilisation des différents appareils d'analyses.

Ces années de thèse ont aussi été marquées par de nouvelles rencontres.

Tout d'abord, dans mon bureau, Pauline. Pauline qui a été, ma stagiaire, ma secrétaire, ma Nougatine, « la meilleure collègue ». Merci d'avoir apporté toute cette vie, cette joie et cette bonne humeur dans le bureau et pour les coups de main lorsque je revenais de campagne de prélèvements et que j'étais chargé d'échantillons à filtrer.

Une pensée particulière pour les collègues du couloir du premier étage du bâtiment A', Olivier, Dominique, Augustin, Léa, Stéphanie, Emmanuel, Baptiste, Marie-Odile, Matteo. Merci pour la joie de vivre régnant dans ce couloir, mais également pour toutes ces discussions au cours de ces trois années et demies.

Je n'oublie pas les personnes que j'ai croisées sur mon chemin durant ma thèse avec qui un lien d'amitié s'est forgé, Faidzul, Bastien, Chloé et Aurélia. Je vous remercie pour votre bonne humeur, vos conseils, mais également pour ces instants de décompression autour d'un ou plusieurs verres (merci à CT), d'un bon repas ou d'un jeu de société, et aussi pour ces randonnées et ces vacances à vos côtés (Albanax forever).

Un énorme énorme merci à mes parents, à mes deux sœurs et à Guillaume, qui m'ont toujours soutenus et encouragés. Je n'en serais pas là aujourd'hui sans vous.

Mon dernier paragraphe te sera dédié, Armande, toi qui es entrée dans ma vie durant ce doctorat. Rien que pour cela, je suis heureux d'avoir réalisé cette thèse. Je ne pensais pas que cette rencontre ce soir-là, avec toi, à la MJC Lillebonne allait changer ma vie. Merci pour tout cet amour que tu m'as donné et que tu me donnes encore mais aussi pour ton soutien mental durant la période de rédaction.

Album écouté durant la rédaction de ces remerciements : Udonlo de Urban Village (2021).

Résumé

Malgré la réglementation, la pollution anthropique (azote, phosphore, éléments-traces métalliques (ETM), produits pharmaceutiques, coliformes fécaux, etc.) liée aux rejets urbains (stations de traitement des eaux urbaines (STEU) et rejets urbains par temps de pluie (RUTP)) n'est pas négligeable car elle fragilise les écosystèmes aquatiques et peut nuire à la santé humaine. Pour améliorer cette situation, la quantité de polluants se trouvant dans les eaux usées traitées ou de ruissellement urbain doit être amoindrie. Les zones humides sont des merveilles de la nature et sont souvent qualifiées de rein de la Terre du fait de leurs facultés à filtrer les polluants ; elles seraient donc de bonnes candidates pour épurer ces eaux urbaines. Malheureusement, elles sont en fort déclin depuis quelques siècles (13 % des zones humides du 17^{ème} siècle persistaient au début du 21^{ème} siècle). C'est pourquoi en 2011 est né le projet AZHUREV (Aménagement d'une Zone Humide à Reims pour l'Épuration et le Vivant). Ce projet a permis la construction d'une zone humide artificielle (ZHA) ou zone de rejet végétalisée (ZRV) de grande taille (6 ha) (mise en eau en 2017) à la sortie de la STEU du Grand Reims (capacité de 470000 équivalents habitants). Elle est composée de trois bassins de 2 ha alimentés en parallèle, par une partie des effluents de la STEU (10 %), ou des RUTP (25 %) lors d'événements pluvieux, pour améliorer la qualité de ces eaux avant leur rejet dans l'environnement. Initialement ce qui différenciait ces bassins étaient la quantité et le type de végétaux émergés plantés (*Phragmites australis*, *Glyceria maxima*, *Scirpus lacustris*). Dorénavant ce n'est plus le cas car la proportion de végétaux plantés a drastiquement diminué, *P. australis* étant la seule espèce toujours présente, au profit d'espèces opportunistes (submergées ou flottantes). Ces bassins ont la capacité de réduire la concentration de nombreux composés via différents processus tels que l'oxydation/réduction (azote, ETM), la précipitation/coprécipitation avec les carbonates et le sulfure d'hydrogène (ETM), la biodégradation (produits pharmaceutiques), la photolyse (produits pharmaceutiques, coliformes fécaux) l'adsorption sur les sédiments (ETM et produits pharmaceutiques) ou encore l'assimilation des végétaux (azote et phosphore). La plupart de ces mécanismes sont dépendants à la fois des bactéries et des végétaux aquatiques. De ce fait la capacité d'épuration des bassins est supérieure en été grâce aux températures élevées et aux jours plus longs. L'activité bactérienne a un effet direct sur les polluants et les genres bactériens retrouvés à la sortie de la ZRV font partie du cycle de l'azote, du soufre et du carbone. L'effet des végétaux est quant à lui indirect en promouvant le développement bactérien (source de carbone et d'énergie, support pour le biofilm) et en apportant de la matière organique dans les sédiments lors de la sénescence (site d'adsorption pour les polluants). Ces végétaux sont aussi une source de nourriture, une zone d'habitat et/ou de nidification pour de nombreux animaux sauvages qu'ils soient considérés comme « nuisibles » (rat musqué ou ragondin) ou non (cygne, foulque, canard, grèbe, grenouille, libellule, demoiselle, gammare, limnée, etc.). L'intérêt environnemental de cette ZRV est double, car elle améliore la qualité des eaux urbaines avant leur rejet dans le milieu récepteur tout en fournissant le gîte et le couvert pour de nombreuses espèces animales dépendantes de ce type de milieu. L'interconnexion des multiples variables mesurées a été retranscrite sous la forme d'un modèle conceptuel. Ces résultats sont encourageants pour une éventuelle extension de la ZRV.

Abstract

Despite regulations, the anthropic pollution (nitrogen, phosphorus, trace elements (TE), pharmaceuticals, faecal coliforms, etc.) related to urban wastewater (wastewater treatment plant (WWTP) and urban stormwater runoff (USR)) is not negligible because it weakens aquatic ecosystems and it can be harmful for human health. In order to minimize its impact, the amount of pollutants must be reduced. Wetlands are wonders of nature and are often describe as Earth's kidney due to their capacity to filter pollutants, so they would be interesting candidates. Unfortunately, they have been in decline for several centuries (13 % of 17th century wetlands still remain at the beginning of the 21th century. This is why in 2011 the AZHUREV project (Aménagement d'une Zone Humide à Reims pour l'Épuration et le Vivant) was born. This project allowed the implementation of a large scale (6 ha) surface-flow constructed wetland (CW) (first water supply in 2017) at the outlet of the Grand Reims WWTP (capacity of 450,000 population equivalents). It is composed of three basins of 2 ha fed in parallel, by part of the effluents of the WWTP (10%), or by the USR (25 %) during rainy events, to improve the quality of these waters before their discharge into the environment. Initially these basins were different because of the quantity and type of emergent vegetation planted (*Phragmites australis*, *Glyceria maxima*, *Scirpus lacustris*). Today, there is no more difference because the proportion of planted plants has drastically decreased, *P. australis* being the only species still present, to the benefit of opportunistic species (submerged or floating). These basins were able to reduce the concentration of many compounds through various processes, oxidation/reduction (nitrogen, TE), precipitation/coprecipitation with carbonates and hydrogen sulphide (TE), biodegradation or photodegradation (pharmaceuticals, faecal coliforms), adsorption to sediments (TE and pharmaceuticals), or uptake by plants (nitrogen and phosphorus). Bacteria and aquatic plants are responsible for most of these mechanisms. Thus, the basins are better able to remove pollutants in summer due to the higher temperatures and longer days. Bacterial activity has a direct effect on pollutants and the bacterial genera found at the outlet of the CW take part in the nitrogen, sulphur and carbon cycles. Whereas the effect of plants is more indirect by promoting bacterial development (source of carbon and energy, support for the biofilm) and by bringing organic matter (adsorption site for pollutants) into the sediment during senescence. These plants are also a source of food (submerged or floating plants), a habitat and/or nesting area (emergent plants) for many wild animals, whether they are considered "harmful" (muskrat or coypu) or not (swan, coot, duck, grebe, frog, dragonfly, damselfly, gammarid, snail, etc.). Therefore, this CW offers two advantages: it improves the quality of urban water before it is discharged into the receiving environment and it provides food and shelter for many animal species that depend on this type of environment. The interconnection of the multiple variables measured has been transcribed into a conceptual model. These results are encouraging for a possible extension of the CW.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xiii
Introduction	1
Etat de l'art	7
Chapitre 1. Les rejets urbains : une pollution anthropique.....	9
1.1. Les stations de traitement des eaux urbaines (STEU)	9
1.2. Les rejets urbains par temps de pluie (RUTP).....	11
1.3. Des milieux aquatiques sous l'influence de la pollution anthropique	11
1.3.1. Macropolluants.....	12
1.3.2. Micropolluants organiques.....	15
1.3.3. Micropolluants inorganiques.....	21
1.3.4. Microorganismes	25
1.4. Les solutions envisageables pour réduire les émissions de polluants	28
Chapitre 2. La nature à la rescousse : les zones de rejet végétalisées	31
2.1. Historique des zones humides.....	31
2.2. Zones humides artificielles (ZHA)	32
2.2.1. Les différents types.....	32
2.2.2. Les zones de rejets végétalisées (ZRV)	33
2.2.3. Les végétaux aquatiques	34
2.2.4. Les microorganismes	36
2.2.5. Les mécanismes abiotiques	38
2.2.6. Données sur les ZRV	39
Conclusion de l'état de l'art	49
Matériels et méthodes	51
Chapitre 3. La ZRV d'AZHUREV	53
3.1. Historique de la zone d'étude	53
3.2. Etude géologique et pédologique et pollution historique	54
3.3. Conception.....	55
3.3.1. Dimensionnement	55
3.3.2. Substrat.....	55
3.3.3. Végétation dans les bassins et sur les berges	55
3.3.4. Alimentation et rejet	56

TABLE DES MATIERES

3.3.5.	Bassin d'évapotranspiration (ETP).....	57
3.4.	Instrumentation <i>in-situ</i>	57
3.4.1.	Débits (entrée et sortie des bassins)	58
3.4.2.	Conductivité et température.....	58
3.4.3.	Intensité lumineuse et oxygène dissous dans la colonne d'eau	58
3.4.4.	Développement de la végétation	58
3.4.5.	Données météorologiques	59
3.5.	Stratégie d'échantillonnage et suivis <i>in-situ</i>	59
3.5.1.	Eau	59
3.5.2.	Sédiment.....	62
3.5.3.	Végétation	63
3.5.4.	Faune aquatique.....	65
3.5.5.	Hauteur d'eau.....	65
3.6.	Analyse d'image.....	65
3.6.1.	Suivi satellitaire.....	65
3.6.2.	Traitement des images du drone aérien	66
3.6.3.	Traitement des images des appareils photos.....	66
Chapitre 4.	Méthodes d'analyses et expérimentales	69
4.1.	Filtration des échantillons d'eau	69
4.2.	Analyses des échantillons d'eau.....	69
4.2.1.	pH et conductivité	69
4.2.2.	Carbone organique (COD) et inorganique (CID) et azote total (TN).....	69
4.2.3.	Ammonium (NH ₄ ⁺)	70
4.2.4.	Anions	70
4.2.5.	Orthophosphates (PO ₄ ³⁻)	71
4.2.6.	Métaux alcalins.....	71
4.2.7.	Eléments-traces métalliques (ETM) et terres rares (REE)	72
4.2.8.	Les caractéristiques optiques de la matière organique dissoute (MOD)	73
4.2.9.	Micropolluants organiques.....	75
4.2.10.	Coliformes totaux (CT) et fécaux (CF).....	75
4.2.11.	Marqueur d'antibiorésistance (<i>Int1</i>)	75
4.2.12.	Communauté bactérienne.....	77
4.3.	Préparation des échantillons de végétaux et de sédiments	79
4.3.1.	Lavage	79
4.3.2.	Séchage.....	79
4.3.3.	Broyage.....	80
4.3.4.	Minéralisation.....	80

TABLE DES MATIERES

4.3.5.	Microalgues	80
4.4.	Analyse des échantillons solides	81
4.4.1.	Matière organique.....	81
4.4.2.	Carbone, azote et soufre	81
4.4.3.	Eléments majeurs	81
4.4.4.	ETM.....	82
4.4.5.	Equivalent IBGN.....	82
4.4.6.	Identification des végétaux	83
4.5.	Photolyse de la MOD	84
4.6.	Traitement statistique	85
Résultats et discussions		86
Chapitre 5.	La masse d'eau	87
5.1.	L'eau de surface.....	87
5.1.1.	Des débits hétérogènes.....	87
5.1.2.	Les hauteurs d'eau dans les bassins	89
5.1.3.	Deux ou trois types d'eau ?	92
5.1.4.	L'écoulement dans les bassins.....	94
5.2.	Les eaux souterraines	99
5.3.	Le bilan hydraulique	100
Conclusion du chapitre		101
Chapitre 6.	Une grande variété de végétaux	103
6.1.	Les berges de la ZRV	103
6.2.	Les végétaux aquatiques	106
6.2.1.	La végétation initiale	106
6.2.2.	Les végétaux opportunistes.....	108
6.3.	Le suivi du développement de la végétation.....	111
6.3.1.	Les images satellites : Indice de végétation (NDVI).....	111
6.3.2.	L'effet du vent	113
6.3.3.	Les facteurs influençant le développement des végétaux entre les trois années	115
6.3.4.	L'intensité lumineuse et l'oxygène dissous dans la colonne d'eau	118
Conclusion du chapitre		121
Chapitre 7.	Les macropolluants et métaux alcalins	123
7.1.	La matière organique dissoute (MOD)	123
7.1.1.	Le carbone organique dissous (COD).....	123
7.1.2.	Les spectres UV-visible	125
7.1.3.	Les spectres de fluorescence.....	126
7.2.	Le carbone inorganique dissous (CID)	130

TABLE DES MATIERES

7.3.	L'azote.....	131
7.3.1.	Le nitrate (NO ₃ ⁻).....	132
7.3.2.	L'ammonium (NH ₄ ⁺).....	134
7.4.	Le phosphore.....	138
7.5.	Le soufre.....	141
7.6.	Les métaux alcalins.....	144
	Conclusion du chapitre.....	145
Chapitre 8.	Les éléments-traces métalliques (ETM).....	147
8.1.	Les ETM dans la colonne d'eau.....	147
8.2.	Les ETM dans les végétaux aquatiques.....	148
8.3.	Les ETM dans sédiments.....	150
8.4.	La spéciation des ETM.....	150
8.5.	Pollution par les phosphates de fer.....	153
	Conclusion du chapitre.....	154
Chapitre 9.	Les micropolluants organiques.....	157
9.1.	Les produits pharmaceutiques et agent de contraste.....	157
9.1.1.	Les produits pharmaceutiques.....	157
9.1.2.	Un agent de contraste : le gadolinium (Gd).....	162
9.2.	L'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS).....	163
9.3.	Le 4-Nonylphenol et le phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP).....	163
9.4.	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	163
9.5.	Les pesticides.....	164
9.6.	L'acide aminométhylphosphonique (AMPA).....	164
	Conclusion du chapitre.....	164
Chapitre 10.	Les bactéries.....	167
10.1.	Les communautés bactériennes.....	167
10.1.1.	Les phyla.....	167
10.1.2.	Les genres.....	168
10.2.	Les coliformes totaux (CT) et fécaux (CF).....	171
10.3.	Les intégrons de classe 1.....	171
	Conclusion du chapitre.....	173
Chapitre 11.	La faune sauvage.....	175
11.1.	Sur les berges.....	176
11.2.	Dans les bassins.....	177
	Conclusion du chapitre.....	180
	Conclusion générale et perspectives.....	183
	Références bibliographiques.....	195

TABLE DES MATIERES

Annexes 233

Liste des figures

Figure 1-1 : Différents modes de propagation des gènes de résistance.....	27
Figure 1-2 : Structure généralisée d'un intégron de classe 1 (Tansirichaiya <i>et al.</i> , 2019).....	27
Figure 2-1 : Transformation de l'azote par les bactéries.....	37
Figure 3-1 : Carte historique des trois réseaux d'épandage de la ville de Reims ainsi que l'emplacement de la STEU actuelle et de la ZRV.....	53
Figure 3-2 : ZRV, alimentation et rejet (image satellite : 28/6/2018 (Google earth)).....	54
Figure 3-3 : Emplacement des instruments de mesure <i>in-situ</i> installés au niveau (a) de la ZRV et (b) de la STEU.....	57
Figure 3-4 : Points de prélèvements des eaux de surface et des eaux souterraines.....	61
Figure 3-5 : Exemple de points de prélèvements (B1.x) réalisés au milieu de B1 grâce au drone aquatique.....	62
Figure 3-6 : Points de prélèvements des sédiments dans les bassins.....	63
Figure 3-7 : Différents points de prélèvements de sédiments dans le canal d'alimentation.....	63
Figure 3-8 : Points de prélèvements des végétaux (R34, R46, R47, R48, R53, R60, R61, R62 et R64).....	64
Figure 3-9 : Zones de prélèvements des macroinvertébrés (R58).....	65
Figure 3-10 : Image du 22/11/2019 avec la trace des bassins et des zones occupées par des phragmites dans B2 et B3.....	66
Figure 3-11 : Définition des points de mesure sur B1.....	67
Figure 4-1 : Spectre absorbance type d'entrée de bassin et les absorbances utilisées pour les calculs des indices.....	74
Figure 4-2 : Cycle de qPCR avec le fluorophore SYBR Green.....	76
Figure 4-3 : Régions constantes (bleues) et variables (rouges) de l' <i>ADNr 16S</i> et la région V3-V4 amplifiée et séquencée (double amplification de 250 pb).....	78
Figure 4-4 : Spectres UV-visible (a) et de fluorescence synchrone (b) de l'eau UP mesurés avec une cuve en quartz ou en PMMA.....	85
Figure 5-1 : Effet de l'arrêt de l'alimentation de la ZRV et de l'élimination des végétaux de la grille en entrée de B3 sur le débit de B1 et B3.....	88
Figure 5-2 : Gradient de vitesse dans le fossé de répartition.....	88
Figure 5-3 : Variations de débits en entrée et en sortie et des hauteurs d'eau dans la partie amont (ligne jaune) de (a) B1, (b) B2 et (c) B3. Double flèche bleue : latence de débit entrée et sortie. Ligne rouge : hauteur initiale (50 cm).....	91
Figure 5-4 : Exemple de débits moyens journaliers en sortie de STEU et RUTP.....	92
Figure 5-5 : Variations de la conductivité en entrée de B2. Zone bleue : alimentation par la STEU. Zone orange : alimentation par les RUTP.....	92
Figure 5-6 : Spectres des REE normalisés pour les trois types d'eau.....	94
Figure 5-7 : Ecoulement à trois couches (végétaux submergés) (Huai <i>et al.</i> , 2019).....	95
Figure 5-8 : Ecoulement à quatre couches (végétaux flottants immobiles) (Huai <i>et al.</i> , 2012).....	95
Figure 5-9 : Directions du vent (a) et des rafales (b) enregistrées par la station météo.....	96
Figure 5-10 : Impact du vent sur les végétaux flottants dans la partie aval de B1. (a) Emplacement de l'appareil photographique (b) vent vers l'est et (c) vent vers l'ouest.....	96
Figure 5-11 : Gradients de Gd, de conductivité et de nitrates dans les trois bassins pour R55, R61 et R62.....	98
Figure 5-12 : Fluctuation de la nappe mesurée au niveau du P1, P2, P3, P4 et P6 et cumul des précipitations depuis janvier 2019.....	99
Figure 5-13 : Suivi du Gd dans le P1 et le canal d'alimentation.....	100
Figure 6-1 : Surface recouverte par <i>G. maxima</i> en 2018 avant sa disparition (image satellite : 28/6/2018 (Google earth)).....	107
Figure 6-2 : Disparition de <i>G. maxima</i> dans (a et b) B2 et (c et d) B3 entre juillet et août 2018.....	107

LISTE DES FIGURES

Figure 6-3 : Jeunes pousses de <i>G. maxima</i> en janvier 2018.....	107
Figure 6-4 : Fruits et feuilles de (a) <i>Ceratophyllum submersum</i> et (b) <i>Ceratophyllum demersum</i> sous la loupe binoculaire.....	108
Figure 6-5 : <i>Ceratophyllum sp.</i> rougeâtre.....	109
Figure 6-6 : Feuilles de <i>Ceratophyllum sp.</i> cassante et de <i>Ceratophyllum sp.</i> « normale » sous la loupe binoculaire.....	109
Figure 6-7 : <i>Nitella sp.</i> sous la loupe binoculaire.....	110
Figure 6-8 : Algues unicellulaires microscopiques sous microscope (grossissement : x63 (a et b) et x40(c)).	110
Figure 6-9 : <i>Cladophora sp.</i> sous microscope (grossissement : x10 (a) et x20 (b)).	111
Figure 6-10 : <i>Lemna minor</i> (a et b), <i>Wolffia arrhiza</i> (b) et <i>Lemna gibba</i> (c) sous la loupe binoculaire.....	111
Figure 6-11 : Variations du NDVI durant les trois années de suivi dans les trois bassins (a) B1, (b) B2 et (c) B3. Le signe (++) indique un développement important du végétal et le signe (+) un développement plus modeste. Les lettres en majuscule de l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.....	112
Figure 6-12 : Taux de recouvrement de la partie aval de B1 (L : lemnaçées, A : algues).....	113
Figure 6-13 : Taux de recouvrement de la partie aval de B1 en fonction de la direction du vent pour (a) 2020 et (b) 2021.	114
Figure 6-14 : Teneurs moyennes en PO_3^{4-} pour les trois années de suivi durant la période de développement des végétaux. Nombre de mesures (n) : 2019 (6), 2020 (7), 2021 (7). Des lettres différentes montrent des différences significatives ($p < 0,05$).	116
Figure 6-15 : Teneurs moyennes en phosphore des végétaux aquatiques submergés et flottants. Nombre de mesures (n) : <i>Cladophora sp.</i> (7), <i>C. demersum</i> (5), <i>C. submersum</i> (16), Lemnaçées (16). Des lettres différentes montrent des différences significatives ($p < 0,05$).	117
Figure 6-16 : Somme des DJ pour <i>P. australis</i> pour les trois années de suivi et début théorique de croissance à 200 DJ (ligne rouge).....	118
Figure 6-17 : PAR enregistrés par la station météo située à la STEU entre 2019 et 2021.	118
Figure 6-18 : Variations de l'intensité lumineuse dans la colonne d'eau dans la partie amont et centrale des bassins : (a) B1, (b) B2 et (c) B3.	119
Figure 6-19 : Variations de la température et de l'oxygène dissous dans la partie aval de B1. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.	120
Figure 7-1 : Variations des teneurs en COD entre l'entrée et la sortie des bassins. Zones vertes : activité maximale des végétaux aquatiques. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.....	123
Figure 7-2 : Profil du COD normalisé (C_m/C_{m0}) réalisé avec le drone aquatique en hiver, printemps, été et automne 2020. Avec C_m la concentration à une distance m et C_{m0} la concentration à la distance m = 0 (entrée du bassin).....	124
Figure 7-3 : Spectres de fluorescence synchrone de la MOD en entrée de B1 alimenté par des (a) effluents de STEU, (b) des eaux pluviales et (c) des eaux souterraines.....	127
Figure 7-4 : Spectres de fluorescence synchrone de (a) B1E et (b) B1S en hiver (date de prélèvement : 05/02/2020) et en été (date de prélèvement : 17/06/2020).....	127
Figure 7-5 : Intensité de fluorescence des substances de type protéique et humique durant l'expérience de photolyse de 24 h avec une lampe UV. Nombre de réplicats : 3.	128
Figure 7-6 : Evolution de la MOD fluorescente au cours d'une expérience de photolyse de 48 h avec une lampe solaire sur B1E prélevé (a) en hiver et (b) en été. Il y avait cinq temps d'échantillonnage, t0, qui correspondaient à B1E sans rayonnement, 2 h, 5 h, 24 h et 48 h.....	128
Figure 7-7 : Spectres de fluorescence synchrone de B1E et B1S (date : 28/07/2020).	129

LISTE DES FIGURES

Figure 7-8 : Variations des teneurs en CID entre l'entrée et la sortie des bassins. Zones vertes : activité maximale des végétaux aquatiques. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.....	130
Figure 7-9 : Répartition relative du CID en fonction du pH (Pismenskaya <i>et al.</i> , 2022).....	130
Figure 7-10 : Variations des teneurs en Ca entre l'entrée et la sortie des bassins. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.	131
Figure 7-11 : Profil du NO_3^- normalisé (Cm/Cm_0) réalisé avec le drone aquatique en hiver, au début et à la fin du printemps, en été et au début et à la fin de l'automne 2020. Avec Cm la concentration à une distance m et Cm_0 la concentration à la distance	132
Figure 7-12 : Variations des teneurs en NO_3^- entre l'entrée et la sortie des bassins. Les teneurs en NO_3^- supérieures à 2 mg N.L^{-1} en entrée des bassins indiquent que la ZRV était alimentée par des RUTP. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.	133
Figure 7-13 : Variations des teneurs en NH_4^+ entre l'entrée et la sortie des bassins. Les teneurs en NO_3^- supérieures à 2 mg N.L^{-1} en entrée des bassins indiquent que la ZRV était alimentée par des RUTP. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.	134
Figure 7-14 : Teneurs en azote dans les différents végétaux aquatiques. Nombre de mesures (n) : <i>Cladophora sp.</i> (7), <i>C. demersum</i> (5), <i>C. submersum</i> (16), Lemnacées (16), <i>P. australis</i> (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).....	135
Figure 7-15: Teneurs en azote dans les différents organes de <i>P. australis</i> . Nombre de mesures (n) : panicule (12), feuille (19), tige (24), rhizome (8). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).....	136
Figure 7-16 : Teneurs en azote dans les rhizomes de <i>P. australis</i> en été et en hiver. Nombre de mesures (n) : été (8) et hiver (4). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).	136
Figure 7-17 : Variations des teneurs en PO_4^{3-} en entrée et sortie des bassins. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.	139
Figure 7-18 : Teneurs en phosphore dans les différents végétaux aquatiques. Nombre de mesures (n) : <i>Cladophora sp.</i> (7), <i>C. demersum</i> (5), <i>C. submersum</i> (16), Lemnacées (16), <i>P. australis</i> (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).....	139
Figure 7-19 : Teneurs en phosphore dans les différents organes de <i>P. australis</i> . Nombre de mesures (n) : panicule (12), feuille (19), tige (24), rhizome (8). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).....	140
Figure 7-20 : Teneurs en phosphore dans les rhizomes de <i>P. australis</i> en été et en hiver. Nombre de mesures (n) : été (8) et hiver (4). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).	140
Figure 7-21 : Teneurs en soufre dans les végétaux. Nombre de mesures (n) : <i>Cladophora sp.</i> (7), <i>C. demersum</i> (5), <i>C. submersum</i> (16), Lemnacées (16), <i>P. australis</i> (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).	141
Figure 7-22 : Répartition relative des sulfures en fonction du pH (House et Weiss, 2014).	142
Figure 7-23 : Cycle du soufre dans les zones humides (1) réduction des sulfates et décomposition entraînant la libération de (2) SO_4^{2-} et (3) H_2S (Wu <i>et al.</i> , 2013b).	142
Figure 7-24 : Dépôts de soufre élémentaire à la sortie de B1 (date de la photographie : 20/06/2020).	143
Figure 7-25: Teneurs en Ca dans les végétaux. Nombre de mesures (n) : <i>Cladophora sp.</i> (7), <i>C. demersum</i> (5), <i>C. submersum</i> (16), Lemnacées (16), <i>P. australis</i> (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).....	145
Figure 7-26 : Teneurs (a) en K et (b) Mg dans les végétaux. Nombre de mesures (n) : <i>Cladophora sp.</i> (7), <i>C. demersum</i> (5), <i>C. submersum</i> (16), Lemnacées (16), <i>P. australis</i> (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).	145
Figure 8-1 : Teneurs en entrée et en sortie des bassins pour Ni, As, Zn et Cd après le faucardage.	151

LISTE DES FIGURES

Figure 8-2 : Pourcentages de fer et de phosphore dans les sédiments du canal d'alimentation.	154
Figure 9-1 : Rendements d'élimination des produits pharmaceutiques pour les trois bassins. Nombre de mesure (n) : 12. Des lettres différentes entre les bassins pour un même composé indiquent une différence significative ($p < 0,05$).....	158
Figure 9-2 : Rendements d'élimination en fonction des saisons. Nombre de mesures (n) : printemps/été (24) et automne/hiver (12). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).....	159
Figure 10-1 : Abondances relatives moyennes (> 5 %) des phyla en entrée et en sortie des bassins.	168
Figure 10-2 : Abondances relatives moyennes (> 5 %) des genres en entrée et en sortie des bassins.	169
Figure 10-3 : Concentrations absolues des gènes <i>ADNr 16S</i> et <i>intl1</i> et relatives du gène <i>intl1</i> pour les quatre campagnes (R26, R27, R31 et R35). Nombre de réplicats (n) : 3. * indique une différence significative entre l'entrée et les sorties (* $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$). Des lettres différentes indiquent une différence significative entre les sorties ($p < 0,05$).	172
Figure 11-1 : Occupation du sol avant (2014) et après (2020) la construction de la ZRV (images : google earth).	175
Figure 11-2 : La portée de cygnons de B2, (a) couvaion, (b) quelques jours, (c) 1 mois et (d) 3 mois après la naissance.	178
Figure 11-3 : Hutte de rats musqués.	179
Figure C 1 : Schéma conceptuel de la ZRV en fonction des végétaux aquatiques. L'épaisseur des flèches est proportionnelle l'importance du phénomène/de l'impact. ERI : Espèces réactives intermédiaire.....	190
Figure C 2 : Schéma conceptuel de la ZRV en fonction de la communauté bactérienne. L'épaisseur des flèches est proportionnelle l'importance du phénomène/de l'impact. ERI : Espèces réactives intermédiaire.	191
Figure P 1 : Potentielles zones pouvant accueillir de nouveaux bassins.....	193

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Performances minimales des STEU attendues en France pour les paramètres DBO ₅ , DCO, MES, phosphore et azote.	10
Tableau 1-2 : Taux d'excrétion de certains produits pharmaceutiques (Luo <i>et al.</i> , 2014).....	19
Tableau 1-3 : Inconvénients des traitements supplémentaires classiques.....	29
Tableau 2-1 : Traitement de divers polluants par les ZRV pour des eaux usées traitées provenant de STEU.41	
Tableau 2-2 : Traitement de divers polluants par les ZRV pour des eaux provenant de RUTP.....	46
Tableau 3-1 : Données météorologiques de la zone d'étude en fonction des saisons pour les trois années de suivi. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : température, pluviométrie et PAR (12000) et nombre d'heures de soleil (9).	59
Tableau 3-2 : Points de prélèvements et matériel d'échantillonnage.	60
Tableau 3-3 : Flacons de prélèvement utilisés en fonction des paramètres étudiés.....	60
Tableau 3-4 : Caractéristiques des bandes des satellites Sentinel-2.....	66
Tableau 4-1 : Type de filtration en fonction du paramètre étudié.	69
Tableau 4-2 : Concentrations en REE dans la référence PAAS (Lipin et McKay, 2018).	73
Tableau 4-3 : Indices UV-visible.....	74
Tableau 4-4 : Amorces pour l'amplification des gènes <i>ADNr 16S</i> et <i>int11</i>	77
Tableau 4-5 : Gammes étalons (<i>int11</i> et <i>ADNr 16S</i>) pour la qPCR.	77
Tableau 4-6 : Appareils et méthodes utilisés pour mesurer les différents paramètres dans les échantillons d'eau.....	79
Tableau 4-7 : Protocoles pour la minéralisation des végétaux et des sédiments.	80
Tableau 4-8 : Valeur IBGN selon le GFI et la CV (AFNOR NF T90-350, 2004).	83
Tableau 4-9 : Préparation des végétaux et sédiments en fonction du paramètre étudié.	84
Tableau 5-1 : Débits moyens et cumulés moyens en entrée des trois bassins pour 2019, 2020 et 2021. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (215), 2020 (365) et 2021 (365). Des lettres différentes pour une même année indiquent une différence entre les bassins ($p < 0,05$).	87
Tableau 5-2 : Caractéristiques des trois types d'eau qui alimentent la ZRV. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : eaux usées traitées (60), eaux souterraines (15) et eaux de pluie (10). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour un même paramètre sont significativement différentes ($p < 0,05$).	93
Tableau 5-3 : Bilans hydrauliques de 2019, 2020 et 2021 pour les trois bassins.	101
Tableau 6-1 : Listes des végétaux présents sur les berges des bassins.....	105
Tableau 6-2 : Liste des végétaux aquatiques présents dans les bassins.	106
Tableau 6-3 : Densité des végétaux aquatiques dans les bassins. Le signe (++) indique un développement important, (+) un développement plus modeste et (-) absence de développement.....	115
Tableau 6-4 : Températures optimales, minimales et maximales de croissance pour les algues, les cératophylles et les lemnacées.	116
Tableau 6-5 : Variations de la température de l'eau (°C) dans les bassins pour les mois de croissance des végétaux durant les trois années de suivi. Le nombre de mesures est représenté par (n). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour un même mois sont significativement différentes ($p < 0,05$).	116
Tableau 6-6 : Teneurs moyennes en oxygène dissous à la surface de l'eau en fonction des saisons pour les trois bassins. Nombre de mesures (n) : hiver (50), printemps (77), été (95) et automne (87).	121
Tableau 7-1 : Variations des teneurs en COD (mg.L ⁻¹) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	123

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 7-2 : Variations des indices UV-visible $S_{275-295}$ (nm^{-1}), E2/E3 et SUVA_{254} ($\text{L.mg C}^{-1} \text{nm}^{-1}$) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	125
Tableau 7-3 : Variations de $S_{275-295}$ (nm^{-1}) et E2/E3 durant l'expérience de photodégradation de 24 h. Nombre de réplicats : 3.	126
Tableau 7-4 : Rendements d'élimination des fluorophores en fonction des saisons pour les trois bassins et les trois années lorsque la ZRV était alimentée par des eaux usées traitées. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 8 (hiver), 12 (printemps), 22 (été) et 12 (automne). Des lettres différentes pour des valeurs d'une même colonne montrent des différences significatives ($p < 0,05$).....	127
Tableau 7-5 : Variations des teneurs en CID (mg.L^{-1}) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	130
Tableau 7-6 : Corrélation (Spearman) entre Ca et CID. Nombre de mesures (n) : 978. * représente une valeur significative ($p < 0,001$).....	131
Tableau 7-7 : Variations des teneurs en TN, NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+ (mg.L^{-1}) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	131
Tableau 7-8 : Estimation de la quantité d'azote (g) prélevée par les cératophylles (2,8 tonnes MS). Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : <i>C. submersum</i> (11), <i>C. demersum</i> (4).	136
Tableau 7-9 : Quantité d'azote délivrée dans les bassins en 2020 et le pourcentage d'assimilation des cératophylles pour une année. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types.	137
Tableau 7-10 : Variations des teneurs en PO_4^{3-} (mg.L^{-1}) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	138
Tableau 7-11 : Variations des teneurs en SO_4^{2-} (mg S.L^{-1}) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	141
Tableau 7-12 : Teneurs en H_2S (ppm) en sortie des bassins.....	142
Tableau 7-13 : Variations des teneurs en K, Mg, Ca, Na (mg.L^{-1}) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).....	144
Tableau 7-14 : Rendements d'élimination des métaux alcalins par des ZHA-SS dont la ZRV de Reims.	144
Tableau 8-1 : Teneurs des ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en entrée et en sortie des bassins au cours de l'année 2020 et 2021. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	147
Tableau 8-2 : Teneurs en ETM (mg.kg MS^{-1}) dans les différents végétaux aquatiques prélevés en 2020 et 2021. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : <i>Cladophora sp.</i> (7), <i>C. demersum</i> (4), <i>C. submersum</i> (11), Lemnacées (16), <i>P. australis</i> (67). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes indiquent une différence significative pour un ETM donné ($p < 0,05$).	148
Tableau 8-3 : Teneurs en ETM (mg.kg MS^{-1}) dans les différents organes de <i>P. australis</i> . Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : rhizome (12), tige (23) et feuille (19). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes indiquent une différence significative pour un ETM donné ($p < 0,05$).	149

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 8-4 : Estimation de la quantité d'ETM (g) prélevée par les cératophylles (2,8 tonnes MS). Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : <i>C. submersum</i> (11), <i>C. demersum</i> (4).	149
Tableau 8-5 : Pourcentage d'assimilation des cératophylles pour une année. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types.....	150
Tableau 8-6 : Teneurs en ETM dans les sédiments des trois bassins entre 2019 et 2021 (mg.kg MS ⁻¹). Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de valeurs (n) : 32.	150
Tableau 9-1 : Teneurs des produits pharmaceutiques ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en entrée et en sortie des bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 12. Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée sont significativement différentes ($p < 0,05$).	157
Tableau 9-2 : Différents paramètres des produits pharmaceutiques et les potentiels processus d'élimination au sein de la ZRV.....	162
Tableau 9-3 : Teneurs en Gd en entrée et en sortie des bassins durant les trois années de suivi. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).	163
Tableau 10-1 : Indices de Shannon et Simpson pour les phyla bactériens en entrée et en sortie des bassins. Les valeurs à droite de (\pm) correspondent aux écarts-types. Le nombre de mesures (n) : 19. Les lettres différentes en indice entre l'entrée et les sorties indiquent une différence significative ($p < 0,05$).	168
Tableau 10-2 : Indice de Shannon et Simpson pour les genres bactériens en entrée et en sortie des bassins. Les valeurs à droite de (\pm) correspondent aux écarts-types. Le nombre de mesures (n) : 19. Les lettres différentes en indice entre l'entrée et les sorties indiquent une différence significative ($p < 0,05$).	169
Tableau 10-3 : Les autres genres identifiés (abondance relative > 1 %) à la sortie des bassins en fonction des saisons lors de l'analyse individuelle de chaque campagne.	170
Tableau 10-4 : Teneurs (\log_{10} UFC.100 mL ⁻¹) en CT et CF et réduction logarithmique entre l'entrée et la sortie des bassins. Les valeurs à droite de (\pm) correspondent aux écarts-types. Le nombre de mesures (n) est de 5.	171
Tableau 10-5 : Différents critères des quatre campagnes lors de l'analyse des gènes <i>ADNr16s</i> et <i>int1</i>	171
Tableau 10-6 : Corrélation (Sperman) entre le nombre de bactéries et les concentrations absolue et relative d'intégrons de classe 1. Nombre de mesures (n) par variables : 12. * indique une différence significative ($p < 0,001$).	173
Tableau 11-1 : Liste des espèces identifiées lors des campagnes de prélèvements (41 campagnes) et fréquence d'observation par rapport à toutes les campagnes (souvent : > 30 campagnes ; parfois : < 20 campagnes ; rare : < 10 campagnes).	176
Tableau 11-2 : Résultats de l'IBGN _{eq} pour la partie amont et aval de B3.....	180
Tableau C-1 : Effet général de la ZRV sur divers polluants durant les trois années de suivi. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée sont significativement différentes ($p < 0,05$).	186
Tableau P-1 : Débits moyens de la Vesle (m ³ .j ⁻¹) pour chaque mois en amont (Saint-Brice-Courcelles) et en aval (Châlons-sur-Vesle) du rejet de la STEU entre 2000 et 2021(1). Nombre de valeurs par mois (n) : 12..	194

Liste des abréviations

A ₂₅₄	Absorbance à 254 nm
ADN	Acide d ésoxyribonucléique
ADNr 16S	Gène codant pour l'ARNr 16S
AFNOR	Association française de n ormalisation
AINS	A nti-inflammatoires n on stéroïdiens
AMPA	Acide aminométhylphosphonique (α -amino-3-hydroxy-5-méthyl-4-isoxazolepropionic acid)
ARB	Bactéries résistantes aux antibiotiques (A ntibiotic resistant b acteria)
ARG	Gènes de résistance aux antibiotiques (A ntibiotic resistant g ene)
ARN	Acide ribonucléique
ATP	A dénosine t riphosphate
AZHUREV	A ménagement d'une zone h umide pour l'épuration et le v ivant
B1, B2 et B3	Bassin 1, 2 et 3
B1E, B2E, B3E	Entrée des bassins 1, 2 et 3
B1S, B2S, B3S	Sortie des bassins 1, 2 et 3
BBP	Phtalate de butyle et de benzyle (B enzyl b utyl p htalate)
BSR	B actérie sulfato-réductrice
BRGM	B ureau de recherches g éologiques et m inières
CF	C oliformes f écaux
CID	C arbone inorganique d issous
COD	C arbone o rganique d issous
CONV	C arbone o rganique n on v olatile
COV	C arbone o rganique v olatile
CPF	C omposés p erfluorés
CT	C oliformes t otaux
CTD	C arbone t otal d issous
CV	C lasse de v ariété
DBO5	D emande b iologique en o xygène sur cinq jours
DBP	Phtalate de dibutyle (D ibutyl p htalate)
DCO	D emande chimique en o xygène
DEHP	Phtalate de bis(2-éthylhexyle) (D iethyl h exyl p htalate)
DEP	Phtalate de diéthyle (D iethyl p htalate)
DJ	D egré j our
DMP	Phtalate de diméthyle (D imethyl p htalate)
E2/E3	Rapport de l'absorbance à 250 nm sur l'absorbance à 365 nm
EC 50	Concentration efficace médiane
ETM	E léments-traces m étalliques
ETP	E vapotranspiration
GFI	G roupe f aunistique i ndicateur
HAP	H ydrocarbures a romatiques p olycycliques
HPLC MS/MS	Chromatographie liquide avec spectrométrie de masse en tandem (H igh- p erformance l iquid chromatography coupled to tandem m ass spectrometry)
HREE	Terres rares lourdes (H heavy r are e arth e lement)
IBGN	I ndice b iologique g lobal n ormalisé
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (I nductive coupled p lasma- m ass spectroscopy)

LISTE DES ABREVIATIONS

ICP-OES	Spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif (I nductive coupled p lasma- o ptic emission spectroscopy)
INRA	Institut n ational de la recherche a gronomique
<i>Int1</i>	Gène codant pour l'intégrase de classe 1
IRM	Imagerie par résonance m agnétique
KED	Mode d'analyse utilisé pour l'ICP-MS (K inetic energy d iscrimination)
LC 50	Concentration létale médiane
LC	Préoccupation mineure (L east c oncern)
LD	L imite de d étection
LIEC	L aboratoire interdisciplinaire des environnements c ontinentaux
LQ	L imite de q uantification
LREE	Terres rares légères (L ight rare e arth e lement)
m/z	Rapport masse/charge
MES	M atières e n suspension
MOD	M atière o rganique d issoute
MREE	Terres rares intermédiaires (M iddle rare e arth e lement)
MS	M atière s èche
ND	N on d éterminé
NDVI	Indice de végétation (N ormalized d ifference v egetation i ndex)
NE	N on enregistré
NQE	N orme de q ualité e nvironnementale
P1, P2, P3, P4, P5, P6, Pvert	Piézomètre 1, 2, 3, 4, 5, 6, vert
PAR	Rayonnement photosynthétique actif (P hotosynthetically a ctive r adiation)
PCR	P olymerase chain reaction
PE	P olyéthylène
PEHD	P olyéthylène h aute d ensité
PFOA	Acide perfluorooctanoïque (P erfluorooctanoic acid)
PFOS	Acide perfluorooctane sulfonique (P erfluorooctanesulfonic acid)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle (P oly(m ethyl m ethacrylate))
QC	Q uality c ontrol
qPCR	Q uantitative p olymerase chain reaction
QuEChERS	Q uick, e asy, c heap, e fficient, r ugged, s afe
REE	Terres rares (R are e arth e lement)
RUTP	R ejets u rbains par temps de p luie
S275-295	Régression linéaire par transformation logarithmique entre l'absorbance à 275 et 295 nm
STEU	S tation de t raitement des e aux u rbaines
SUVA254	Absorbance spécifique à 254 nm (S pecific u ltraviolet a bsorbance at 254 nm)
TN	Azote total (T otal n itrogen)
UP	U ltra- p ure
ZHA	Z one h umide a rtificielle
ZHA-S	Z HA avec écoulement dans le substrat
ZHA-SS	Z HA avec écoulement à la s urface du s ubstrat
ZNIEFF	Z one n aturelle d'intérêt é cologique, f aunistique et f loristique
ZRV	Z one de r ejet v égétalisée

INTRODUCTION

INTRODUCTION

En France, les rejets des stations de traitement des eaux urbaines (STEU) sont réglementés par un arrêté (arrêté du 21 juillet 2015) qui fixe les teneurs maximales en carbone organique, matière en suspension, azote et phosphore qu'elles peuvent rejeter.

Mais existe-t-il une réglementation pour les autres polluants ? La réponse est non malheureusement à quelques exceptions près : les STEU ne sont pas équipées pour éliminer les micropolluants organiques (produits pharmaceutiques, pesticides, phtalates, etc.), micropolluants inorganiques (éléments-traces métalliques (ETM) et terres rares) et polluants microbiologiques (bactéries pathogènes et virus). Bien entendu, certains processus au sein des STEU peuvent retenir ou dégrader les polluants les plus labiles mais d'après plusieurs études les teneurs en sortie sont parfois proches du seuil d'écotoxicité pour les organismes aquatiques (Kiaune et Singhasemanon, 2011 ; Bielmyer *et al.*, 2005 ; Blewett *et al.*, 2016 ; Schwaiger *et al.*, 2004 ; Niemuth et Klaper, 2015 ; Chikae *et al.*, 2004 ; Carnevail *et al.*, 2010 ; Liang *et al.*, 2017). Ces études se concentrent sur un ou deux composés alors que le mélange retrouvé au sein des effluents est largement plus complexe. De plus, elles s'intéressent aux toxicités aiguës et non chroniques des polluants alors que les STEU sont des sources continues de pollution. Les villes peuvent aussi engendrer diverses pollutions par le biais des rejets d'eaux pluviales lorsque le réseau est séparatif. Les eaux pluviales s'enrichissent en divers polluants lorsqu'elles s'écoulent sur les bâtiments (ETM), sur les routes (ETM, hydrocarbures) ou à travers les jardins publics et privés (pesticides, engrais) avant d'être rejetées directement dans le milieu récepteur sans subir de traitement.

La mise en place de nouvelles réglementations pour limiter le rejet de ces polluants permettrait de diminuer la pression anthropique exercée par les villes sur l'environnement aquatique. Seulement les installations pour le traitement de ces composés sont coûteuses énergiquement (ozonation, rayonnement UV, ultrafiltration/osmose inverse) ou engendrent une pollution supplémentaire (chloration). Une solution pour parfaire le traitement de ces effluents et de ces eaux pluviales serait de se tourner vers la nature et notamment vers les zones humides. Celles-ci sont parfois décrites comme les reins de la Terre car elles fonctionnent comme des filtres absorbant les déchets provenant de sources naturelles ou humaines. En partant de ce constat, la botaniste Kathe Seidel a commencé dans les années 50 à étudier la capacité de traitement de zones humides artificielles (ZHA). Ces ZHA ont gagné en popularité durant les années 90 (Vymazal, 2011a) et furent utilisées non seulement pour les eaux usées mais aussi pour les eaux usées traitées comme traitement de finition. En France, ces dernières sont appelées zone de rejet végétalisée (ZRV). La définition est donnée par l'arrêté du 21 juillet 2015 qui stipule qu'une ZRV est : « un espace aménagé entre la station de traitement des eaux usées et le milieu récepteur superficiel de rejets des eaux usées traitées. Cet aménagement ne fait pas partie du dispositif de traitement des eaux usées mais est inclus dans le périmètre de la station ». Les ZRV ne sont donc sujettes à aucune réglementation (seuils de rejet, rendements épuratoires, taille, taux d'infiltration, rapport surface/volume, etc.) mais lors de leur implantation, différents objectifs peuvent être attendus :

INTRODUCTION

- hydrauliques : lissage des pics de débit, diminution du volume d'eau rejeté,
- écologiques : amélioration de la qualité du rejet, création d'un réservoir de biodiversité, traitement des eaux de pluie,
- sociétaux : valorisation écologique, aspect paysager.

Ces ZRV sont encore peu étudiées et celles utilisées lors de travaux de recherche sont des installations de petites tailles (en France, 50% des ZRV traitent moins de 500 équivalents habitants (EH) et ont des surfaces inférieures à 1 ha) voire de très petites capacités (microcosmes). Par conséquent les résultats obtenus sont difficilement extrapolables pour comprendre le fonctionnement de ZRV de plus grandes tailles en France. De plus, la contribution de chaque mécanisme d'élimination reste encore indéterminée, le devenir de certains polluants peu étudié (terres rares, phtalates, composés perfluorés, bactéries antibiorésistantes, etc.), l'effet sur la biodiversité guère documenté et les méthodes de suivi sur le long terme ainsi que l'entretien rarement évoqués.

C'est pourquoi en 2011 est né le projet AZHUREV (Aménagement d'une Zone Humide à Reims pour l'Épuration et le Vivant), rassemblant cinq partenaires et soutenu par le ministère de la transition écologique et l'agence de l'eau Seine-Normandie dans le cadre de l'appel à projet « Projets innovants dans le domaine de l'ingénierie écologique ». Ce projet a permis la construction d'une ZRV de démonstration de grande taille (6 ha) à la sortie de la STEU du Grand Reims (fin des travaux et mise en eau en 2017). Elle est composée de trois bassins de 2 ha alimentés en parallèle, implantés par différents types de végétation en quantité variable. Elle a pour objectif premier d'améliorer la qualité d'une partie des eaux traitées ($250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) provenant de la STEU du Grand Reims, ainsi que de traiter les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) car le réseau est séparatif. Son second objectif est de constituer un réservoir pour la biodiversité.

Cette thèse s'inscrit au sein de ce projet avec trois grands objectifs :

- étudier le changement des paramètres physico-chimiques et comprendre les différents mécanismes naturels mis en jeu au sein de la ZRV tout au long des saisons favorisant l'élimination de divers polluants pour évaluer si la ZRV améliore ou non la qualité des eaux provenant de la STEU du Grand Reims et des RUTP de la ville de Reims,
- réaliser un suivi de la flore et de la faune aquatique et montrer que la construction d'une ZRV peut être un réservoir pour la biodiversité,
- élaborer un modèle conceptuel des ZRV et étudier la possibilité d'une extension de cette ZRV.

Pour répondre aux objectifs fixés, une instrumentation dédiée a été progressivement mise en place et des campagnes de prélèvements ont été programmées tous les mois entre 2019 et fin 2021 pour échantillonner des eaux, des végétaux et des sédiments et observer l'évolution floristique et faunistique au cours des saisons et des années.

INTRODUCTION

Le présent manuscrit est composé d'onze chapitres répartis en trois parties :

- **L'état de l'art bibliographique** : le chapitre 1 énumère différents polluants retrouvés dans les rejets urbains (station de traitement des eaux urbaines (STEU) et rejets urbains par temps de pluie (RUTP)) et leurs effets sur la santé du milieu aquatique récepteur. Le chapitre 2 traite de l'histoire des zones humides et de la démocratisation des zones humides artificielles pour le traitement des eaux. Les nombreux processus mis en place au sein des zones de rejets végétalisées (ZRV) pour parfaire le traitement des eaux urbaines sont également évoqués,
- **Les matériels et méthodes** : le chapitre 3 est une description de la ZRV de Reims avec l'instrumentation *in-situ* ainsi que la stratégie d'échantillonnage établie pour les trois années de suivi. Le chapitre 4 résume les méthodes d'analyses et expérimentales,
- **Les résultats et leur discussion** : la ZRV ne serait rien sans eau et donc le chapitre 5 analyse la masse d'eau au sein de la ZRV. La diversité de la flore sur les bords et dans les bassins est étudiée dans le chapitre 6 avant d'analyser les effets de la ZRV sur les macropolluants (chapitre 7), sur les ETM (chapitre 8), sur les micropolluants organiques (chapitre 9) et sur les microorganismes (chapitre 10). Enfin le dernier chapitre, le chapitre 11 discute de l'impact positif de la ZRV sur la faune environnante.

Ce manuscrit s'achève par une conclusion générale, avec la réalisation d'un modèle conceptuel de la ZRV d'après les résultats obtenus durant les travaux de thèse, et les perspectives pour approfondir la compréhension des ZRV.

ETAT DE L'ART

Chapitre 1. Les rejets urbains : une pollution anthropique

1.1. Les stations de traitement des eaux urbaines (STEU)

L'eau sous forme liquide est une ressource naturelle précieuse et indispensable pour toute forme de vie active sur la Terre que ce soit pour un microorganisme, un végétal ou un animal, complexe ou simple, petit ou grand. Sans elle pas d'*Homo sapiens*. Il est donc crucial pour le bien de notre espèce, mais aussi celui des autres, de la préserver et de la traiter.

Globalement, l'utilisation de l'eau peut être répartie entre trois secteurs : l'eau domestique (hygiène, alimentation, loisir), l'eau agricole (irrigation, bétail), qui représente 70 % en moyenne de l'eau bleue (eaux de surface et souterraines) utilisée dans le monde (Rosen, 2000) et l'eau industrielle (procédés et énergie). Si l'eau verte (eaux pluviales) est ajoutée dans l'équation, la part de la consommation de l'eau agricole passe à 92% (Hoekstra et Mekonnen, 2012). La majeure partie de cette eau agricole est utilisée pour l'irrigation et sera évapotranspirée par les végétaux ou rejoindra directement le milieu naturel par ruissèlement ou par infiltration. Lors de son usage l'eau peut s'enrichir en composés d'origine biologique (fèces, sang, bactéries, etc.), d'origine chimique (microplastiques, produits phytosanitaires ou pharmaceutiques, éléments-traces métalliques, hydrocarbures, etc.), d'origine minérale (potassium, calcium, sodium, etc.) et subir des modifications physico-chimiques (température, turbidité, pH notamment) (Hooda *et al.*, 2000 ; Inoue *et al.*, 2022 ; Kretschmer *et al.*, 2002 ; Kushwaha *et al.*, 2011 ; Levy *et al.*, 2011 ; Li *et al.*, 2014). Ces eaux ne doivent pas être rejetées dans le milieu récepteur en l'état car elles peuvent avoir des effets délétères sur l'environnement et la santé humaine (Ali *et al.*, 2019 ; Carvalho, 2017 ; Du *et al.*, 2020 ; Hekster *et al.*, 2003 ; Shao *et al.*, 2019 ; Vardhan *et al.*, 2019). Par conséquent, des traitements avec des procédés adaptés en fonction de la source sont nécessaires. La majeure partie (60 %) de ces eaux enrichies proviennent des zones urbaines et sont traitées par des stations de traitement des eaux urbaines (STEU) (Zhou *et al.*, 2022) (> 22000 STEU en France en 2020¹) qui sont des installations d'assainissement collectif. Les eaux entrant dans ces installations sont appelées « eaux usées » et sont composées d'eaux domestiques ou eaux urbaines et d'eaux industrielles, traitées ou non, rejetées dans le réseau urbain. Les eaux pluviales qui ruissellent sur les surfaces imperméables (routes, toitures, etc.) et à travers les parcs et jardins peuvent aussi être prises en charge par les STEU lorsque le réseau est unitaire (eaux domestiques et eaux pluviales collectées par le même réseau). Sinon elles sont directement rejetées dans le milieu naturel lorsqu'il est séparatif.

Avec l'essor de ces STEU dans les années 60, la réglementation européenne pour préserver un bon état écologique des cours d'eau a évolué à travers des objectifs de moyens dans un premier temps (Directive du conseil du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux résiduaires urbaines 91/271/CEE) puis par des objectifs de résultats (Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000, toujours en vigueur et établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau).

¹ <https://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr>

Ces obligations dictées par les directives européennes ont été transcrites en droit français notamment avec l'arrêté du 21 juillet 2015 relatif aux systèmes d'assainissement collectif et aux installations d'assainissement non collectif, à l'exception des installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à $1,2 \text{ kg.j}^{-1}$ de DBO_5 , arrêté qui vise à réglementer la charge de polluants en sortie des STEU. Les cinq paramètres concernés par cet arrêté sont la demande biologique en oxygène sur cinq jours (DBO_5), la demande chimique en oxygène (DCO), les matières en suspension (MES), le phosphore et l'azote dont les teneurs moyennes journalières rejetées vers le milieu naturel ne doivent pas dépasser un certain seuil (Tableau 1-1).

Tableau 1-1 : Performances minimales des STEU attendues en France pour les paramètres DBO_5 , DCO, MES, phosphore et azote.

Paramètres	Charge brute de pollution organique produite par l'agglomération d'assainissement en kg.j^{-1}	Concentration maximale à respecter, moyenne journalière
DBO_5	< 120	35 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$
	≥ 120	25 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$
DCO	< 120	200 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$
	≥ 120	125 $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$
MES	< 120	/
	≥ 120	35 mg.L^{-1}
Azote	> 600 et ≤ 6000	15 mg.L^{-1}
	> 6000	10 mg.L^{-1}
Phosphore	> 600 et ≤ 6000	2 mg.L^{-1}
	> 6000	1 mg.L^{-1}

Les concentrations maximales à respecter dans les effluents pour ces paramètres sont définies par la charge brute de pollution organique produite par l'agglomération en kg.j^{-1} de DBO_5 . Il est possible que des échantillons journaliers soient non conformes mais cela n'empêche pas une installation d'être en règle. Car les performances sont jugées conformes ou non en fonction du nombre annuel d'échantillons non conformes (ce nombre varie en fonction de la taille des STEU)¹. Toutefois, s'il y a présence de zones à usages sensibles (zones de baignade, conchylicultures, piscicultures, captages d'eau ou pêche à pied) à proximité de la STEU, les pouvoirs publics (maire ou préfet) peuvent imposer des traitements complémentaires (UV ou chloration) pour éliminer certains germes potentiellement pathogènes (par exemple : coliformes fécaux).

Les eaux acheminées jusque dans les STEU sont aussi enrichies en polluants organiques (produits pharmaceutiques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, produits de soins personnels, produits phytosanitaires, etc.), en polluants inorganiques (éléments-traces métalliques et terres rares), en microplastiques et en polluants biologiques (virus, bactéries pathogènes antibiorésistantes ou non). Les teneurs en sortie de STEU conventionnelles (prétraitement, traitement primaire, traitement biologique, traitement tertiaire) de ces polluants non ciblés par la réglementation par rapport aux teneurs en entrée, sont soit plus faibles (Carletti *et al.*, 2008 ; Clara *et al.*, 2005 ; Karvelas *et al.*, 2003 ; Santos *et al.*, 2007 ; Turan, 2021), soit similaires (Clara *et al.*, 2005 ; Santos *et al.*, 2007 ; Telgmann *et al.*, 2012), soit plus élevées (Rizzo *et al.*, 2013 ; Zhang *et al.*, 2009a). La plupart des STEU aujourd'hui ne sont pas équipées pour éliminer ce type

¹ 2665 STEU en France sont non conformes en performance (<https://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr>)

de polluants : elles ont été conçues pour éliminer les composés carbonés, azotés et phosphorés. Ce mélange de substances libéré dans les milieux aquatiques naturels est une source de pollution ponctuelle qui exerce une pression non négligeable sur ces milieux.

1.2. Les rejets urbains par temps de pluie (RUTP)

Par ailleurs, lorsque le réseau est séparatif, les eaux pluviales ne sont pas véhiculées vers la STEU mais sont détournées et rejetées directement dans le milieu naturel. Ce sont les rejets urbains par temps de pluie (RUTP). Lors de leur ruissellement sur les routes, sur les toits ou à travers les jardins publics ou privés, les eaux pluviales s'enrichissent en divers polluants organiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, produits phytosanitaires, retardateurs de flammes) et inorganiques (éléments-traces métalliques) et en microplastiques (Brown et Peake, 2006 ; Burant *et al.*, 2018 ; Göbel *et al.*, 2007 ; Kafi *et al.*, 2008 ; Müller *et al.*, 2020). Les dépôts atmosphériques, les activités liées aux transports et les structures métalliques des bâtiments semblent en être les principales sources de pollution (Müller *et al.*, 2020). Ces RUTP représentent une source de pollution diffuse venant des zones urbaines et cela peut constituer une deuxième pression pour les milieux aquatiques.

1.3. Des milieux aquatiques sous l'influence de la pollution anthropique

Une fois ces composés rejetés dans l'environnement aquatique, différents mécanismes/processus peuvent intervenir et modifier leur devenir. Certains peuvent être rapidement dégradés soit via le rayonnement solaire (photodégradation), soit par dégradation/transformation microbienne. Bien que le terme dégradation soit utilisé, cela ne veut pas dire qu'elle sera totale et bien souvent des produits de dégradation appelés métabolites secondaires seront libérés. Les composés les plus récalcitrants pourront être adsorbés (sorbants : sédiments, particules en suspension, racines), selon leurs caractéristiques physico-chimiques et celles de l'adsorbant, sédimentés ou précipités. Par ailleurs, une grande partie de ces polluants, dégradables ou non, sont facilement absorbés par la faune et la flore sauvage aquatique. Dans certains cas l'absorption progressive de ces composés dans les organismes donne lieu à de la bioaccumulation. La bioaccumulation engendre souvent la biomagnification, qui peut être définie comme une augmentation de la concentration interne d'une substance xénobiotique dans les organismes aux niveaux trophiques successifs d'une chaîne alimentaire qui peut se terminer par l'être humain. C'est pourquoi il est possible de retrouver des composé perfluorés dans les tissus des ours polaires (Bossi *et al.*, 2005 ; Bytingsvik *et al.*, 2012). La pollution anthropique infligée aux milieux aquatiques est mondiale.

Ces composés n'étant pas inertes pour les organismes qui les absorbent, ils peuvent avoir des effets non négligeables qui ne respectent pas forcément la relation dose-effet décrite par ce vieil adage de Paracelse « Tout est poison, rien n'est poison, c'est la dose qui fait le poison » (exemple : les perturbateurs endocriniens). Cependant, il n'est pas obligatoire qu'ils rentrent dans un organisme pour lui occasionner des dégâts comme dans le cas des macropolluants.

1.3.1. Macropolluants

Les macropolluants correspondent aux paramètres réglementés par l'arrêté du 21 juillet 2015 que sont la DBO₅, la DCO, les MES, le phosphore et l'azote. Leurs valeurs maximales rejetées dans les milieux récepteurs en France par les STEU sont connues et sont limitées par l'arrêté bien qu'il puisse y avoir des dérives.

1.3.1.1. Azote et phosphore

Malgré une réduction des concentrations en azote et phosphore dans les eaux usées grâce aux STEU, la présence post-traitement de ces deux composés dans les effluents, même si elle est infime (Harper, 1992) peut entraîner l'eutrophisation d'un milieu aquatique récepteur. L'eutrophisation débute par l'efflorescence d'algues ou de phytoplancton (dinoflagellés, cyanobactéries, etc.) lorsqu'il y a un apport suffisant en phosphore (composé retrouvé dans l'ADN, l'ARN et l'ATP) et en azote (composé indispensable pour la synthèse de protéines) biodisponibles pour leur développement. Chaque espèce a son propre ratio optimal azote/phosphore (Smith, 1982) et ne peut se développer si un des nutriments est en dessous du niveau minimum pour soutenir la croissance. Certaines espèces de cyanobactéries arrivent à contourner ce problème en fixant l'azote atmosphérique (Schindler *et al.*, 2016). Bien entendu la surface de l'eau doit recevoir suffisamment de rayonnement solaire pour permettre la photosynthèse. A la suite de la sénescence, ces végétaux aquatiques vont sédimenter et se déposer au fond de la colonne d'eau.

Cette efflorescence a plusieurs effets sur les populations endémiques. Le premier est que le taux de croissance de populations d'algues et de phytoplanctons augmente et celles-ci entrent alors en compétition avec les espèces endémiques pour une ou plusieurs autres ressources comme la lumière par exemple. Le deuxième effet est la fluctuation de la quantité d'oxygène dissous qui varie d'une sursaturation pendant le jour à une quasi-anoxie pendant la nuit (Harper, 1992). L'oxygène dissous désigne le volume d'oxygène contenu dans l'eau, qui dépend aussi de la température de l'eau (Truesdale et Gameson, 1957), et de la vitesse d'écoulement de l'eau, qui joue sur l'échange à l'interface air-eau. L'apparition de zones anoxiques peut aussi être due au besoin respiratoire des populations bactériennes qui dégradent ces végétaux lorsqu'ils sont morts.

La présence de ces zones sera parfois fatale pour des espèces aquatiques ne pouvant se déplacer hors de ces aires asphyxiantes. Le contact prolongé à de faibles niveaux d'oxygène dissous peut ne pas directement tuer un organisme, mais modifier son comportement (Davis, 1975 ; Kramer, 1987). L'exposition à une teneur en oxygène inférieure à 6 mg O₂.L⁻¹ peut causer des syndromes de détresse respiratoire pour les poissons (Davis, 1975) et entraîner leur mort si cette teneur est inférieure à 0,70-1,23 mg O₂.L⁻¹ pour le Crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*), l'Achigan à grande bouche (*Micropterus salmoides*) et la Barbe de rivière (*Ictalurus punctatus*) (Moss et Scott, 1961).

En outre, les dinoflagellés et les cyanobactéries peuvent aussi libérer des toxines capables de provoquer des complications sévères chez les poissons après une exposition à ces toxines (Drobac *et al.*, 2016). L'être humain peut aussi être sujet à des intoxications par la consommation de toxines bioaccumulées dans les poissons et les crustacés (Grattan *et al.*, 2016) mais cela reste rare et les teneurs dans les eaux potables sont réglementées par l'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. En revanche, le bétail, les animaux domestiques et sauvages sont souvent tués quand ils consomment des eaux polluées par ces efflorescences (Stewart *et al.*, 2008).

Parmi les composés azotés retrouvés en sortie de STEU, le nitrate (NO_3^-) est la forme majoritaire (Zhou *et al.*, 2022). L'azote organique, l'ammonium (NH_4^+) et les nitrites (NO_2^-) sont présents en moindres quantités. La toxicité directe de l'azote va dépendre de sa forme. La toxicité chronique du nitrate est supérieure à 1 mg N.L^{-1} pour des organismes aquatiques (Camargo *et al.*, 2005). Pour l'ammonium (NH_4^+), les études prennent aussi en compte l'ammoniac (NH_3) car la distribution de ces deux formes dans l'eau est fonction de la température et du pH (Huang et Shang, 2007). Le NH_3 , composé non ionisé liposoluble, est plus toxique biologiquement que NH_4^+ car il peut traverser les membranes épithéliales des organismes aquatiques plus facilement (Cong *et al.*, 2019). Des études ont montré que la plupart des organismes aquatiques sont sensibles à $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, qui diminue la résistance aux maladies chez les poissons et les crevettes (Soler *et al.*, 2021 ; Xiao *et al.*, 2019). Selon Fan *et al.* (2021), les critères finaux de toxicité aiguë et chronique pour la vie aquatique sont de $10,24$ et $3,31 \text{ mg N.L}^{-1}$ pour $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Le nitrite a une toxicité aiguë (durée de l'expérience : quelques jours) lorsque les concentrations dépassent $0,3 \text{ mg N.L}^{-1}$ pour les organismes aquatiques (Kocour Kroupová *et al.*, 2018) mais des concentrations inférieures peuvent entraîner une toxicité chronique (durée de l'expérience : $> 10 \text{ j}$). Par exemple, la concentration permettant une apparition de l'inhibition de la croissance de truites arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) juvéniles a été estimée à $0,06 \text{ mg N.L}^{-1}$ avec une absence de létalité en dessous de $0,3 \text{ mg N.L}^{-1}$.

1.3.1.2. Matière en suspension (MES)

Les teneurs en MES sont aussi réglementées en France et ne doivent pas dépasser 35 mg.L^{-1} en sortie de STEU. Le terme MES correspond aux matières inorganiques et organiques ($> 0,45 \mu\text{m}$) qui sont retrouvées dans la colonne d'eau d'une rivière, d'un lac ou d'un réservoir. Tous les cours d'eau transportent des MES dans des conditions naturelles. Cependant, si les concentrations sont augmentées, par exemple par des perturbations anthropogéniques (rejet de STEU), cela peut engendrer des effets biologiques sur différents groupes d'organismes.

Kirk et Gilbert (1990) ont constaté que les taux de croissance de quatre espèces de cladocères (*Bomina longirostris*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia ambigua* et *Daphnia pulex*) étaient réduits à des concentrations de 50 et 100 mg.L^{-1} de MES. En revanche, ces concentrations n'ont pas affecté les rotifères (*Brachionus*

calyciflorus, *Keratella cochlearis*, *Polyarthra vulgaris* et *Synchaeta pectinate*). Gascho Landis et Stoeckel (2016), ont montré que des concentrations de MES > 20 mg.L⁻¹ pouvaient nuire à la reproduction des moules *Ligumia subrostrata* et *Reginaia eburnus*. Le taux de survie de la crevette à pattes blanches (*Litopenaeus vannamei*) est proche de 100 % pour une concentration moyenne en MES de 306 mg.L⁻¹ mais chute à 20 % si la concentration moyenne est de 475 mg.L⁻¹ (Gaona *et al.*, 2017). Le comportement des poissons peut être modifié (Robertson *et al.*, 2007) avec une diminution de la territorialité et une augmentation de l'évitement lorsque des saumons d'Atlantique (*Salmo salar*) sont mis en contact avec des concentrations en MES supérieures à 60 mg.L⁻¹. Si ces concentrations sont supérieures à 40000 mg.L⁻¹, des dommages physiques aux branchies peuvent être observés pour des saumons argentés juvéniles (*Oncorhynchus kisutch*). Et il faut atteindre des concentrations d'environ 100000 mg.L⁻¹ pour observer une mortalité des salmonidés (Lake et Hinch, 2011).

La plupart des concentrations en MES provoquant des modifications biologiques ou comportementales utilisées pour les études citées sont supérieures à celles retrouvées en sortie de STEU (< 35 mg.L⁻¹). Donc les concentrations dans les effluents impactent peu directement la biodiversité aquatique. En revanche, ces MES véhiculent facilement des micropolluants à leur surface (adsorption) qui pourraient être toxiques pour les organismes. De plus, elles peuvent être oxydées (microorganismes, photolyse) si leur teneur en matière organique est élevée. Cette oxydation peut être mesurée par la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO).

1.3.1.3. Demande biologique en oxygène (DBO), demande chimique en oxygène (DCO) et carbone organique total (COT)

La DBO est définie comme la quantité d'oxygène absorbée par l'activité respiratoire des microorganismes aérobies lors de la dégradation des composés organiques présents dans l'échantillon lorsqu'il est incubé à température ambiante (généralement 20 °C) pendant une période fixe (généralement 5 jours). Il s'agit d'une mesure de la pollution organique de l'eau qui peut être biodégradée. La DCO est définie comme une mesure de la quantité de matière oxydable (essentiellement organique mais également inorganique), qu'elle soit biodégradable ou non, d'un échantillon susceptible d'être oxydée par des oxydants chimiques forts (permanganate de potassium ou dichromate de potassium). La mesure de la DCO se réalise en seulement trois ou quatre heures, tandis que la DBO₅ permettant de quantifier la quantité de matière organique biodégradable nécessite cinq jours.

Ces deux paramètres sont généralement exprimés en milligrammes d'oxygène par litre (mg O₂.L⁻¹) et ont deux applications majeures. Premièrement, il s'agit d'un indicateur de la conformité du rejet des eaux usées par rapport aux réglementations en vigueur (la concentration maximale dans les effluents à respecter est de 25 mg O₂.L⁻¹ pour la DBO et de 125 mg O₂.L⁻¹ pour la DCO pour une STEU recevant une charge brute de pollution organique supérieure ou égale à 120 kg.j⁻¹ DBO₅). Deuxièmement, dans les stations d'épuration des eaux usées, le rapport entre la DBO₅ et la DCO en entrée permet d'indiquer la fraction biodégradable.

L'augmentation de ces paramètres est le signe d'un apport en matière organique. L'introduction d'un excès de matière organique peut entraîner un appauvrissement en oxygène dissous d'un système aquatique, via la respiration microbienne, qui est accéléré lors de périodes chaudes (la quantité d'oxygène dissous diminue quand la température de l'eau augmente) et si l'eau est stagnante (peu d'échange à l'interface air/eau). Les effets d'une réduction des teneurs en oxygène dissous ont déjà été abordés dans le paragraphe sur l'eutrophisation (voir section 1.3.1.1). La détermination de la teneur en COT peut être une alternative à la mesure de la DBO et de la DCO car il existe une corrélation positive entre ses paramètres (Hill et Spiegel, 1980). De plus, la mesure de COT ne prend que quelques minutes.

Tous les paramètres cités jusqu'à présent sont inscrits dans l'arrêté du 21 juillet 2015 et cette réglementation permet d'éviter que les milieux recevant des eaux usées traitées soient troubles ou de limiter l'eutrophisation. Néanmoins, ces paramètres ne sont pas les seuls pouvant affecter la biodiversité des milieux aquatiques car les effluents de STEU contiennent de nombreux composés non réglementés présentant aussi des risques bien qu'ils soient en moindre quantité comme les micropolluants organiques par exemple.

1.3.2. Micropolluants organiques

La consommation mondiale croissante de produits chimiques a entraîné une pollution accrue des eaux de surface et souterraines, avec des effets encore largement inconnus sur la santé humaine et la vie aquatique. La contamination des eaux naturelles par des milliers de composés chimiques malgré de très faibles concentrations (pg.L^{-1} – $\mu\text{g.L}^{-1}$), pour la plupart d'entre eux, soulève des problèmes écologiques considérables et constitue une préoccupation publique majeure dans le monde. Ces micropolluants organiques sont d'origine anthropique et sont utilisés quotidiennement dans les foyers, sur les lieux de travail ou dans l'environnement urbain. La plupart finissent dans les égouts. C'est le cas pour les détergents et leurs additifs, pour les produits de soins personnels mais aussi pour les produits pharmaceutiques et leurs métabolites, qui sont excrétés dans l'urine et les fèces, et pour nombre d'autres produits chimiques ménagers, tels que les additifs alimentaires ou les retardateurs de flamme contenus dans les textiles. Les eaux usées municipales, s'il n'y a pas de réseau séparatif, sont également contaminées par d'autres polluants comme les produits phytosanitaires ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont lessivés des routes, des parcs et des jardins urbains lors d'événements pluvieux.

1.3.2.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP forment une famille de plus de 100 composés organiques constitués de deux cycles benzéniques ou plus. Ils proviennent principalement de la combustion incomplète ou de la pyrolyse incomplète de matières organiques telles que le pétrole, l'huile, le charbon et le bois, d'origine naturelle et anthropique (Rubio-Clemente *et al.*, 2014). La plupart des HAP n'ont pas d'utilisation commerciale, à l'exception du naphthalène utilisé dans des produits tels que les lubrifiants, les fongicides ou les plastifiants pour béton (Fatone *et al.*, 2011). Ils sont généralement rejetés dans l'atmosphère par le biais d'émissions de particules fines et sont ensuite soumis à des dépôts humides et secs.

Les HAP ne sont pas des polluants spécifiques des eaux usées domestiques mais, en raison de leur omniprésence dans l'environnement urbain, ils se retrouvent facilement adsorbés sur les revêtements des routes et peuvent donc atteindre les RUTP lors d'événements pluvieux (Göbel *et al.*, 2007 ; Burant *et al.*, 2018). Les concentrations en HAP dans les eaux usées brutes sont cependant relativement faibles (entre 0,1 et 8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la somme des 16 HAP¹ classés prioritaires par l'EPA (Environmental Protection Agency) (Ozaki *et al.*, 2015 ; Sun *et al.*, 2018). L'élimination des HAP dans les STEU varie entre 60 % et plus de 90 % selon le composé, principalement par sorption sur les boues (Fatone *et al.*, 2011). Les concentrations dans les effluents de STEU italiennes sont de l'ordre de 1-3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les HAP lourds et entre 10 et 50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les composés plus légers et des contaminations des sédiments par les HAP à proximité des exutoires de STEU ont également été rapportées (Poté *et al.*, 2008).

Malgré ces très faibles concentrations plusieurs HAP sont toujours au-dessus de leur Normes de Qualité Environnementale (NQE) pour les eaux de surface. Les NQE sont définies dans le contexte réglementaire de la Directive Cadre sur l'Eau. Ainsi, les concentrations en HAP dans les effluents peuvent présenter un risque pour l'environnement (Eom *et al.*, 2007).

1.3.2.2. Phtalates

Les plastifiants sont ajoutés dans les plastiques pour améliorer leur flexibilité. Les phtalates (esters d'acide phtalique) sont les plastifiants les plus courants bien qu'ils soient également utilisés comme dispersants de parfum dans les produits cosmétiques (désodorisants), comme additifs dans les résines époxydes, les emballages alimentaires ou les matériaux de construction. (Latini, 2005 ; Staples *et al.*, 1997). Les phtalates sont des polluants préoccupants étant donné leur rôle de perturbateur endocrinien et leur effet néfaste pour la santé humaine (altération de la reproduction et du développement) (Huang *et al.*, 2012). Les phtalates les plus étudiés sont le phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP) (largement utilisé comme plastifiant du polychlorure de vinyle pour augmenter sa flexibilité), le phtalate de diméthyle (DMP), le phtalate de diéthyle (DEP) (utilisés comme dispersants de parfum), ainsi que le phtalate de dibutyle (DBP) et le phtalate de butyle et de benzyle (BBP) (utilisés comme additifs dans de nombreux produits).

En raison de leur utilisation répandue, les concentrations moyennes dans les eaux usées municipales brutes sont relativement élevées, environ 40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DEHP, 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DEP et 1 à 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DMP, le DBP et le BBP (Bergé *et al.*, 2013). Les phtalates sont bien éliminés (60 à 95 %) dans les STEU, en partie par sorption mais surtout par biodégradation. Les concentrations médianes dans les effluents des STEU ont été déterminées à environ 2,4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DEHP et entre 0,2 et 0,8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DMP, le DEP, le DBP et le BBP (Bergé *et al.*, 2013). Un risque pour les organismes aquatiques ne peut être exclu car le DEHP peut dépasser sa NQE.

¹ La somme des 16 HAP correspond au naphthalène, acénaphtylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, pyrène, chrysène, benzo(a)anthracène, dibenzo(ah)anthracène, fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno(1,2,3-cd)pyrène.

De nombreuses études ont été menées pour étudier la toxicité de ces composés sur la vie aquatique. Les invertébrés aquatiques, les poissons, les crustacés et les algues semblent relativement tolérants aux concentrations retrouvées en phtalates dans les effluents (Adams *et al.*, 1995) car les valeurs d'EC₅₀ (concentration efficace médiane) et LC₅₀ (concentration létale médiane) sont respectivement supérieures à 20 µg.L⁻¹ et 100 µg.L⁻¹. Des LC₅₀ de 10 µg.L⁻¹ pour le DEHP ont été calculées pour des poissons et des daphnies (Liang *et al.*, 2017). Cependant, des études indiquent de potentiels effets sur le système endocrinien à des concentrations d'exposition considérablement plus faibles. La maturation d'alevins mâles de medaka (*Oryzias latipes*) a été affectée sans modification du ratio de sexes avec des concentrations en DEHP de 0,01 µg.L⁻¹ (Chikae *et al.*, 2004). Des effets ont également été constatés chez des femelles adultes du poisson zèbre (*Danio rerio*) à des concentrations similaires (0,02 µg.L⁻¹ DEHP) via des modifications de l'expression génétique ovarienne (Carnevali *et al.*, 2010).

1.3.2.3. Composés perfluorés (CPF)

Les CPF constituent une grande famille de produits chimiques synthétiques utilisés dans de nombreux types de produits ménagers du fait de leurs propriétés hydrofuges, anti-graisse et antifouling. Ils sont par exemple utilisés dans les ustensiles de cuisine antiadhésifs (polytétrafluoroéthylène connu sous le nom de Teflon), les sprays imperméabilisants, les textiles imperméables ou résistants aux taches, certains produits cosmétiques (vernis à ongles, maquillage), les dégraissants, ou les emballages en papier pour aliments huileux (Posner, 2012). Les CPF sont un groupe complexe de composés organiques définis par une chaîne de carbone dans laquelle tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor. Cette caractéristique rend les CPF très persistants dans l'environnement et non dégradables.

L'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS), a été classé comme polluant organique persistant dans la convention de Stockholm¹ et comme substance dangereuse prioritaire dans l'UE en raison de sa très forte persistance dans l'environnement, de sa potentielle bioaccumulation et de sa toxicité. L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) a également fait l'objet d'une plus grande attention récemment en raison de ses propriétés toxiques sur l'humain, lors du scandale de l'usine Dupont fabricant du Téflon, et écotoxiques et de sa forte persistance (Barry *et al.*, 2013 ; Post *et al.*, 2012). L'usine Dupont a rejeté du PFOA, substance utilisée dans la production du Téflon, dans la rivière Ohio. Le PFOA a contaminé les eaux souterraines, qui constituaient la seule source d'eau potable publique pour les habitants situés proches de l'entreprise ; les ouvriers de l'usine étaient en contact direct avec la molécule. Les habitants ont contracté des cancers des reins, des testicules, de la prostate et des maladies liés à la thyroïde (Post *et al.*, 2012).

Le PFOA et le PFOS sont parmi les CPF les plus abondants observés dans les eaux usées municipales brutes, avec des concentrations comprises respectivement entre 2,3 et 615 ng.L⁻¹ et entre 0,9 et 68,1 ng.L⁻¹

¹ La convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants est un accord international visant à interdire certains produits polluants. La convention a été signée le 22 mai 2001 dans la ville éponyme. Elle est entrée en vigueur le 17 mai 2004. Elle compte 184 membres et 152 pays ont signé.

(Guo *et al.*, 2010). Les CPF ne sont généralement pas éliminés de manière significative dans les STEU (Arvaniti *et al.*, 2012 ; Guo *et al.*, 2010 ; Stasinakis *et al.*, 2013). Les concentrations dans les effluents des STEU sont donc relativement similaires à celles des influents (3,4-591 ng.L⁻¹ pour le PFOA et 0,9-8,9 ng.L⁻¹ pour le PFOS).

Malgré ces concentrations très faibles dans les effluents, le PFOS est encore présent à un niveau 20 fois supérieur à sa NQE pour les eaux de surface (0,65 ng.L⁻¹) et peut persister très longtemps dans l'environnement. Au cours des dernières années, des valeurs de EC₅₀ ont été publiées pour plusieurs CPF sur des organismes aquatiques tels que les moules marines (Liu *et al.*, 2014), les cladocères, (Ding *et al.*, 2012), les microalgues et leurs consommateurs (Mhadhbi *et al.*, 2012). Les valeurs de EC₅₀ publiées pour le PFOS et le PFOA varient entre quelques µg.L⁻¹ et quelques mg.L⁻¹.

1.3.2.4. Produits phytosanitaires

Les produits phytosanitaires sont conçus pour détruire ou contrôler la croissance d'organismes ciblés, tels que les plantes (herbicides), les insectes (insecticides) ou les champignons (fongicides). L'utilisation de plus de 450 produits phytosanitaires est approuvée en Europe (EU Pesticides Database¹). Le terme pesticide est généralement utilisé pour les produits appliqués dans le but de protéger les plantes contre les insectes ou les champignons et d'éliminer les adventices.

Lors d'événements pluvieux, les produits phytosanitaires peuvent être lessivés des bâtiments, des parcs et des jardins et sont alors drainés vers le réseau d'égouts (Müller *et al.*, 2020). Les concentrations moyennes de produits phytosanitaires dans les eaux usées brutes sont généralement inférieures à 100 ng.L⁻¹ (elles varient entre 1 et 400 ng.L⁻¹) (Campo *et al.*, 2013 ; Köck-Schulmeyer *et al.*, 2013) et leur élimination (principalement par biodégradation) lors de leur passage par les STEU est très variable, mais en moyenne, de faibles efficacités sont indiquées (< 50 %). Leurs concentrations dans les effluents des STEU sont donc similaires à celles des influents, variant en moyenne pour la plupart des composés entre 0,5 et 300 ng.L⁻¹. Il existe quelques exceptions comme par exemple le glyphosate, un herbicide largement utilisé dont les concentrations en sortie de STEU peuvent être supérieures à 1000 ng.L⁻¹ (Botta *et al.*, 2009).

Les études écotoxicologiques sur les animaux aquatiques montrent des LC₅₀ de l'ordre du µg.L⁻¹ ou du mg.L⁻¹ (Sinclair et Boxall, 2003 ; Ullah et Zorriehzahra, 2014) sauf pour quelques composés comme le malathion, le naled ou le plictran (ces produits phytosanitaires sont aujourd'hui interdits en France et dans l'Union Européenne) dont les LC₅₀ pour les daphnies étaient de l'ordre du ng.L⁻¹ (Johnson et Finley, 1980). D'autres études se sont attardées sur les modifications que peuvent engendrer ces composés sur ces organismes aquatiques à différents stades de développement avec des valeurs de EC₅₀ qui se révèlent aussi être plus proches du µg.L⁻¹ et mg.L⁻¹ que du ng.L⁻¹. Le diuron et l'irgarol induisent des développements anormaux des embryons d'oursin violet (*Paracentrotus lividus*) (EC₅₀(diuron) : 2,39 mg.L⁻¹ et EC₅₀(irgarol) : 0,99 mg.L⁻¹) (Manzo *et al.*, 2006). L'embryotoxicité du glyphosate a été mesurée chez l'huitre creuse du Pacifique

¹ https://ec.europa.eu/food/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en

(*Crassostrea gigas*) (EC_{50} : 28,3 mg.L⁻¹) (Mottier *et al.*, 2013). Mais de plus grosses espèces peuvent être touchées comme le Tor (*Tor putitora*) qui subit des modifications histopathologiques graves dans les tissus du foie, des branchies et du cerveau en présence de cyperméthrine (63 µg.L⁻¹) (Ullah *et al.*, 2015). Dans l'étude de He *et al.* (2019) les valeurs de EC_{50} varient de 0,01 µg.L⁻¹ à plus de 1 g.L⁻¹ pour les espèces chinoises et de 0,01 µg.L⁻¹ à plus de 1,8 g.L⁻¹ pour les espèces américaines. Les espèces sélectionnées comprenaient des poissons, crustacés, vers, insectes, algues, amphibiens, planctoniques, annélides, etc.

Il ne faut pas minimiser l'effet cocktail (mélange de plusieurs composés). Comme le montre Forget *et al.* (1999) l'addition de combinaisons binaires de carbofuran, de dichlorvos et de malathion ont eu des effets synergiques importants sur la survie de copépodes marins (*Trigriopus brevicornis*). De même, Laetz *et al.* (2009) ont observé une synergie avec plusieurs combinaisons binaires de pesticides organophosphorés et carbamates sur l'activité de l'acétylcholinestérase cérébrale de saumons argentés juvéniles (*Oncorhynchus kisutch*). Mais parfois, le mélange n'est pas plus toxique que les composés seuls (Brausch et Salice, 2011 ; Teather *et al.*, 2005). L'interaction entre organismes aquatiques et produits phytosanitaires n'est pas facile à prédire même si des modèles ont été développés (Junghans *et al.*, 2006).

1.3.2.5. Produits pharmaceutiques

Environ 3000 composés pharmaceutiques sont commercialisés en Europe (Ternes et Joss, 2015). Une fois ingérés, ces produits pharmaceutiques se retrouvent dans les urines et les fèces, sous forme des molécules d'origine mais aussi sous forme de métabolites, qui sont principalement hydroxylées, hydrolysées ou conjuguées (Bendz *et al.*, 2005 ; Ikehata *et al.*, 2006). Selon les quantités de médicaments consommés et leurs taux d'excrétion (Tableau 1-2), les concentrations de produits pharmaceutiques dans les eaux usées brutes peuvent varier de moins de 1 ng.L⁻¹ à plus de 100 µg.L⁻¹ (Luo *et al.*, 2014).

Tableau 1-2 : Taux d'excrétion de certains produits pharmaceutiques (Luo *et al.*, 2014).

Taux d'excrétion	Exemple de produits pharmaceutiques courants
Faible (≤ 5 %)	Aspirine, carbamazépine, gemfibrozil, ibuprofène
Modéré (6-39 %)	Diclofénac, métoprolol, primidone, sulfaméthoxazole
Relativement élevé (40-69 %)	Bézafibrate, norfloxacine, triméthoprime
Élevé (≥ 70 %)	Amoxicilline, ciprofloxacine, tétracycline

De nombreux produits pharmaceutiques sont retrouvés dans les effluents de STEU : analgésiques et anti-inflammatoires, antibiotiques, antidiabétiques, diurétiques, β-bloquants (pour les problèmes cardiaques), régulateurs lipidiques (anti-cholestérol), psychotropes (tranquillisants, somnifères, antidépresseurs, etc.), antihistaminiques, anticancéreux, hormones, etc. Une efficacité d'élimination de 0 à 100 % peut être observée, en fonction du composé. Quelques substances (comme les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) à l'exception du diclofénac et les hormones naturelles) sont bien éliminées au cours du processus de biodégradation mais la plupart ne le sont que partiellement ou pas du tout comme la carbamazépine (antiépileptique), la gabapentine (antiépileptique) ou l'oxazépam (anxiolytique) (Luo *et al.*, 2014 ; Margot *et al.*, 2013 ; Miège *et al.*, 2009). Le rendement d'élimination pour la majorité des médicaments étudiés est inférieur à 50 %. La biodégradation/biotransformation et la sorption sont les deux

principaux mécanismes d'élimination pendant le traitement biologique, tandis que la volatilisation se produit à un degré mineur (Verlicchi *et al.*, 2012). Les concentrations moyennes mesurées dans les effluents de STEU de différents pays se situent entre $< 1 \text{ ng.L}^{-1}$ et quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Luo *et al.*, 2014 ; Margot *et al.*, 2013 ; Miège *et al.*, 2009) et varient fortement selon les pays, du fait des habitudes de consommation différentes.

Le risque généré par les mélanges de produits pharmaceutiques pour les organismes aquatiques est difficile à évaluer car leurs NQE ne sont pas vraiment connus et l'effet cocktail est difficile à estimer. Malgré leurs très faibles concentrations dans les effluents, les œstrogènes naturels (estrone, estradiol) ou de synthèse (éthinyloestradiol) peuvent avoir un impact sur les organismes aquatiques (féminisation des poissons et production de vitellogénine chez les mâles) (Kidd *et al.*, 2007 ; Tyler et Jobling, 2008). Les hormones ne sont pas les seules à provoquer des modifications de la sexualité chez les poissons car la metformine (antidiabétique) semble agir comme un perturbateur endocrinien. En effet, après une exposition à la metformine de la tête de boule (*Pimephales promelas*) pendant 320 jours à une concentration de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$, 84% des poissons traités présentaient des caractéristiques intersexes, contre 13% chez les contrôles. Les poissons considérés comme intersexués ont développé des gonades moitié femelles moitié mâles avec l'apparition d'ovocytes et de follicules à différents stades de maturité dans les testicules. De plus, la reproduction des poissons traités a été fortement impactée avec moins de pontes que les contrôles et des pontes plus petites (Niemuth et Klaper, 2015). Le système de reproduction n'est pas le seul à être touché par les produits pharmaceutiques car après une exposition de 28 jours au diclofénac, la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) montre des lésions des branchies et des reins à partir d'un traitement de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Schwaiger *et al.*, 2004), tandis que le poids de *D. rerio* diminue après 150 jours d'exposition à $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ de sulfaméthoxazole (Yan *et al.*, 2016).

Pour les invertébrés, des tests de toxicité aiguë ont montré que la metformine, la carbamazépine, l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène, le propranolol, le métoprolol et l'irbésartan ont des EC_{50} (mesure de l'immobilisation¹) au-dessus de 50 mg.L^{-1} pour *Daphnia magna* (Cleuvers, 2003 ; Minguez *et al.*, 2016).

Comme pour les produits phytosanitaires, l'effet cocktail des produits pharmaceutiques présents dans l'environnement peut entraîner des complications plus importantes que la molécule seule. Une étude de la toxicité d'un mélange composé de metformine, sotalol, bisoprolol et ranitidine sur *Daphnia similis* a été réalisée par Godoy *et al.* (2019). Le mélange de metformine et de bisoprolol avec des concentrations de 6 et 37 mg.L^{-1} respectivement permet une immobilisation de 10% de *D. similis* alors qu'elles ne permettent pas d'obtenir d'immobilisation lorsque les produits pharmaceutiques sont ajoutés seuls. Cette tendance est aussi observée avec le mélange metformine et ranitidine. Toutefois les mélanges peuvent ne pas avoir d'effets supplémentaires comme le suggère David *et al.* (2020) avec un mélange de naproxène, de diclofénac, de carbamazépine, d'acétaminophène et d'irbésartan sur une population d'épinoches (*Gasterosteus aculeatus*).

¹ En raison de sa simplicité, sa rapidité et de son faible coût, le test de toxicité aiguë d'immobilisation sur *Daphnia magna* (ISO 6341, 2012, OCDE 202, 2004) est l'un des tests les plus fréquemment utilisés pour évaluer la qualité de l'eau et la toxicité des effluents

Les métabolites sont fréquemment retrouvés dans les eaux usées brutes dans la même gamme que les produits pharmaceutiques initiaux. Les métabolites des médicaments humains sont généralement plus polaires et hydrophiles que les composés parents en raison de leur transformation dans le foie ou les reins afin d'être facilement excrétés dans l'urine ou la bile (Ikehata *et al.*, 2006) et ne devraient pas être éliminés de manière significative par sorption. Ils peuvent donc constituer un problème dans les effluents des STEU (concentrations allant jusqu'à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Besse *et al.*, 2008 ; Evgenidou *et al.*, 2015 ; Gracia-Lor *et al.*, 2014).

Dans le monde, les micropolluants organiques sont rarement inscrits dans la réglementation concernant les rejets de STEU. La Suisse a été l'un des premiers pays à modifier la loi concernant la protection des eaux pour y inscrire les micropolluants organiques. D'ici 2035, 100 STEU sur les 750 devront être équipées d'une étape supplémentaire pour éliminer les micropolluants. Même s'il n'y a toujours pas de réglementation en Allemagne, certains Länder, notamment la Rhénanie-du-Nord-Westphalie et le Bade-Wurtemberg, ont déjà modernisé certaines STEU en y ajoutant une quatrième étape de traitement des eaux usées. Les politiques sont encore extrêmement passifs vis-à-vis du développement d'un traitement supplémentaire pour que les STEU ne soient plus des émetteurs mais des barrières à ces polluants. Il serait sûrement plus judicieux dans un premier temps de limiter leur utilisation pour réduire leur quantité dans les eaux. Malgré leur faible concentration dans les eaux usées traitées, l'écotoxicité de ses composés n'est pas à négliger surtout que l'effet cocktail est encore loin d'être totalement saisi.

1.3.3. Micropolluants inorganiques

Les micropolluants émis par les activités humaines peuvent aussi être inorganiques. Ils sont difficiles à classer et souvent associés au terme peu scientifique d'« heavy metal ». Ce terme est basé sur une catégorisation des métaux et métalloïdes (exemple : l'arsenic (As)) ayant une densité supérieure ou égale à 5 g.cm^{-3} (Hawkes, 1997 ; Rai *et al.*, 1981) et ils sont souvent associés à des contaminations et des toxicités potentielles alors qu'ils peuvent être nécessaires à la vie. Par exemple, le zinc (Zn) est le deuxième métal le plus abondant dans les organismes et la prévalence de la carence en Zn dans le monde est estimée à plus de 30 % (Ezzati, 2004). De même, le chrome (Cr) est essentiel, car lors de carences, de l'intolérance au glucose, de l'hyperglycémie, de la résistance relative à l'insuline, et de la neuropathie périphérique ont été constatées avec inversion des phénomènes cliniques lors de la satiété en Cr (Wallach, 1985). Le terme heavy metal est obsolète et doit être remplacé par éléments-traces métalliques car comme cela est parfaitement dit « Les auteurs et les éditeurs doivent éliminer rigoureusement le terme « heavy metal » sauf si la référence est musicale et non scientifique » (Chapman et Holzmann, 2007). Dans ce manuscrit les micropolluants inorganiques seront séparés en deux groupes :

- les éléments-traces métalliques (ETM) comprenant les métaux de transition comme le manganèse (Mn), le cadmium (Cd), le fer (Fe), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le nickel (Ni), etc. et les métalloïdes comme l'arsenic (As) et le sélénium (Se),

- les terres rares (rare earth elements, REE) qui constituent une famille composée des quinze lanthanides, du lanthane au lutécium. À ce groupe se rajoutent également le scandium et l'yttrium.

1.3.3.1. Eléments-traces métalliques (ETM)

Les ETM sont des éléments non biodégradables, qui ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Historiquement, les ETM dans les eaux usées ont été fortement associés aux émissions industrielles. Ces dernières années, probablement en raison de l'adoption de normes plus strictes en matière de réglementation et du déplacement des activités industrielles en dehors des villes, les industries ne sont plus considérées comme la principale source d'ETM dans les eaux usées municipales (Ziolko *et al.*, 2011). Les eaux usées urbaines sont considérées comme une source importante d'ETM tels que Cu (corrosion des tuyaux et des robinets), Zn (lixiviation des matériaux galvanisés), Pb (lixiviation de vieilles plomberies), Cr et Ni (produits en acier inoxydable) ou Cd (pigments de peinture) (Cantinho *et al.*, 2016 ; Rule *et al.*, 2006). Les eaux de ruissellement peuvent être des sources importantes d'ETM car elles s'enrichissent en s'écoulant sur les matériaux de construction, comme Zn et Cu (couverture de toit, gouttière) ou sur les réseaux routiers (Zn des pneus, Cu, Pb, Ni, Cr des garnitures de freins) (Göbel *et al.*, 2007 ; Müller *et al.*, 2020).

Dans les eaux usées brutes, les concentrations sont de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ - mg.L^{-1} , sauf pour le Cd et le mercure (Hg) (ng.L^{-1} - $\mu\text{g.L}^{-1}$) (Carletti *et al.*, 2008 ; Gardner *et al.*, 2013 ; Karvelas *et al.*, 2003). La sorption est le seul mécanisme qui est habituellement considéré pour l'élimination des ETM au sein des STEU (Gardner *et al.*, 2013 ; Pomiès *et al.*, 2013). La volatilisation ne devrait pas être un mécanisme d'élimination important, sauf pour Hg (Gbondon-Tugbawa *et al.*, 2010). Une efficacité élevée de l'élimination de Cd, Fe et Cu (> 75 %) peut être atteinte dans la plupart des STEU alors que Ni, Zn et Mn semblent plus difficile à éliminer (< 75 %) (Busetti *et al.*, 2005 ; Gardner *et al.*, 2013). Les concentrations dans les effluents sont généralement de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Mais des concentrations élevées d'ETM dans les sédiments ont été signalées à proximité des exutoires de STEU, représentant une potentielle source de toxicité pour les organismes benthiques (Poté *et al.*, 2008). Certains groupes marins sont particulièrement sensibles à la toxicité de Ni comme l'oursin de Nouvelle-Zélande (*Evechinus chloroticus*) (EC_{50} : $14 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Blewett *et al.*, 2016) ou l'oursin-diadème (*Diadema antillarum*) (EC_{50} : $15 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Bielfmyer *et al.*, 2005). Les concentrations de Ni nécessaires pour induire une toxicité semblent plus élevées dans l'eau salée que dans l'eau douce. Bielfmyer *et al.* (2013) ont montré que pour deux espèces de poissons, le choquemort (*Fundulus heteroclitus*) et le kili des mangroves (*Kryptolebias marmoratus*), la LC_{50} sur 96 heures passait de 3 à 55 mg.L^{-1} pour la première espèce, et de 2 à 67 mg.L^{-1} pour la seconde, lorsque les tests étaient réalisés dans l'eau douce par rapport à l'eau salée.

Du stress oxydatif et de l'immunosuppression (McRae *et al.*, 2019 ; Mu *et al.*, 2016 ; Zhang *et al.*, 2017), des changements dans certains paramètres de maturation et de reproduction (Drağ-Kozak *et al.*, 2018 ; Driessnack *et al.*, 2016) et des dommages génétiques (Pavlaki *et al.*, 2016) ont été relevés chez les poissons exposés au Cd.

Le cuivre a des effets létaux pour les poissons : la LC_{50} (96 h) pour *D. rerio* est de $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Kiaune et Singhasemanon, 2011), mais des effets sublétaux (tels qu'une altération de la croissance, de la reproduction et du comportement) ont été observés à $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*) (McKim et Benoit, 1971). La sensibilité des invertébrés aquatiques au Cu est variable. Les LC_{50} de 48 h en laboratoire ont été résumées par Kiaune et Singhasemanon (2011) pour de nombreux invertébrés et elle varie entre 42 et $350 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Des effets indésirables significatifs sur la croissance, la reproduction et la survie pour des espèces aquatiques sensibles marines et d'eau douce (végétaux, invertébrés et vertébrés) ont été observés à des concentrations de Zn comprises entre 10 et $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Eisler, 1993). Ces études montrent seulement l'impact du Ni, Cd, Cu et Zn mais il en existe aussi sur les autres éléments non cités.

1.3.3.2. Terres rares (REE)

Les REE sont souvent divisées en deux groupes : les éléments du lanthane (La) à l'euprimum (Eu) sont appelés les terres rares légères (light rare earth element, LREE) et les éléments du gadolinium (Gd) au lutécium (Lu) sont les terres rares lourdes (heavy rare earth element, HREE). Une autre division est aussi employée dans la littérature : les LREE du lanthane (La) au néodyme (Nd), les terres rares intermédiaires, du prométhium (Pm) au terbium (Tb) (middle rare earth elements, MREE) et les HREE du dysprosium (Dy) au lutécium (Lu) (Henderson, 2013). Les REE sont principalement utilisées dans l'industrie du verre, dans l'électronique, en médecine, dans l'industrie aéronautique et la construction navale, dans l'industrie automobile, dans la métallurgie et sont retrouvées dans les catalyseurs (Ce et La), les aimants (Nd, Sm et Dy), les alliages (La, Ce, Y), la production de poudre, les lampes fluorescentes (La, Eu, Te, Lu, Y) ou comme agent de contraste pour les imageries par résonance magnétique (IRM) (Gd) (Binnemans *et al.*, 2018).

Les concentrations des REE sont généralement représentées selon leur numéro atomique croissant. Or, les REE de numéro atomique pair ont des concentrations généralement plus élevées que leurs voisins de numéro atomique impair (Henderson, 2013), c'est l'effet Oddo-Harkins. Afin d'éliminer le profil caractéristique en « zigzag » des REE pour identifier toute anomalie individuelle, les concentrations sont le plus souvent normalisées par rapport à une référence. Les références peuvent être : (i) les chondrites (Anders et Grevesse, 1989 ; Boynton, 1984), (ii) le manteau primitif (McDonough et Sun, 1995), (iii) le North American Shale Composite (NASC) (Gromet *et al.*, 1984) ou (iv) le Post-Archean Australian Shale (PAAS) (les valeurs sont basées sur une moyenne de 23 schistes argileux d'âge post-archéen) (Lipin et McKay, 2018).

Les REE retrouvées dans les eaux pluviales proviendraient plus du ruissèlement des zones de circulations routières que du ruissèlement sur les toits ou parkings (Shajib *et al.*, 2020) mais le gadolinium reste la plus abondante des REE dans les eaux usées brutes avec une forte anomalie positive d'origine anthropique (Ebrahimi et Barbieri, 2019 ; Song *et al.*, 2017a ; Verplanck *et al.*, 2010). La source de ce Gd anthropique provient des hôpitaux et des centres d'imagerie médicale qui l'utilisent par voie intraveineuse comme agent de contraste lors d'examen d'IRM. Il n'est pas utilisé sous sa forme ionique Gd^{3+} mais est lié à

un agent chélateur, ce qui réduit sa toxicité tout en conservant ses propriétés de contraste. Car le Gd^{3+} libre est toxique du fait de sa taille similaire à celle du Ca^{2+} et cette similarité peut conduire à une inhibition compétitive des processus biologiques nécessitant Ca^{2+} . Le gadolinium utilisé pour les examens d'IRM est excrété par les patients quelques heures après l'injection. C'est pour cela qu'il peut être trouvé dans les eaux usées drainées par des communautés rurales, non équipées d'installations d'imagerie (Rabiet *et al.*, 2009). Le Gd anthropique est difficilement éliminé dans les stations d'épuration traditionnelles. C'est pour cela que cette anomalie positive est retrouvée dans les effluents de STEU (Lawrence *et al.*, 2006 ; Rabiet *et al.*, 2009 ; Verplanck *et al.*, 2010, 2005). Les concentrations en REE retrouvées en sortie de STEU sont de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$ voire du $ng.L^{-1}$ pour Gd.

Les recherches écotoxicologiques sur les organismes aquatiques sont relativement peu nombreuses. Dans une étude menée par Trifuoggi *et al.* (2017), un groupe de sept REE (Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu et Gd) a été testé sur deux espèces d'oursins : *Sphaerechinus granularis* et *Arbacia lixula*. Des défauts de développement et des anomalies cytogénétiques dans les embryons/larves exposés aux REE, ainsi qu'une diminution du succès de la fertilisation ont été enregistrés. Les résultats ont indiqué des différences de cytotoxicité pour chaque REE sur les deux espèces.

Les effets toxiques des REE sur les organismes aquatiques semblent être situés dans des gammes allant du $\mu g.L^{-1}$ au $mg.L^{-1}$. Les études menées par Galdiero *et al.* (2019) et Herrmann *et al.* (2016) confirment ces ordres de grandeur. Une exposition chronique multigénérationnelle de *D. magna* avec Ce ($0,54 mg.L^{-1}$) et Er ($0,43 mg.L^{-1}$) réduit leur survie, leur croissance et leur reproduction. Le cérium a réduit le nombre de descendants générés après chaque génération et l'erbium a retardé le moment de l'émergence des descendants, mais pas leur nombre. Blinova *et al.* (2018) ont étudié le danger de plusieurs oxydes de REE (Ce, La, Gd, Nd et Pr testés individuellement) sur des microcrustacés d'eau douce. Les résultats ont montré une absence de toxicité aiguë ($EC_{50} > 100 mg.L^{-1}$) ou une toxicité aiguë très faible pour la plupart des oxydes.

Le numéro atomique pourrait être un paramètre pour connaître la toxicité des REE mais tous les auteurs ne s'accordent pas sur ce sujet (Gonzalez *et al.*, 2014). Une espèce d'hydre d'eau douce (*Hydra attenuata*) a été exposée par Blaise *et al.* (2018) à différentes concentrations de sels de chlorure de 11 REE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, et Lu). L'espèce s'est avérée sensible aux REE après 96 h d'exposition avec des valeurs de LC_{50} allant de $0,21$ à $0,77 mg.L^{-1}$ et des valeurs de EC_{50} allant de $0,02$ à $0,27 mg.L^{-1}$. La comparaison de ces valeurs à celles obtenues pour *D. magna* (EC_{50} (48 h) : $1,2-22 mg.L^{-1}$) et *D. rerio* (LC_{50} (96 h) : $14-25 mg.L^{-1}$) confirme la sensibilité d'*H. attenuata*. Dans cette, étude les LC_{50} et EC_{50} (déterminés par la longueur des tentacules) ont augmenté avec l'augmentation du numéro atomique. Un amphipode d'eau douce (*Hyalella azteca*) présente aussi une toxicité accrue vis-à-vis des REE avec un numéro atomique plus faible (LC_{50} (7 j) : entre 18 et $191 \mu g.L^{-1}$) (Borgmann *et al.*, 2005). En revanche, Manusadžianas *et al.* (2020) n'ont observé aucune variation de la toxicité en fonction du numéro atomique lors de leur étude sur le crustacé *Thamnocephalus platyurus* avec 12 REE (LC_{50} (24 h) : entre $3,22$ et $45,2 mg.L^{-1}$). Parfois les REE avec

les numéros atomiques les plus élevés sont plus toxiques (Weltje *et al.*, 2004) mais cela va dépendre de l'espèce utilisée (González *et al.*, 2015).

Les micropolluants inorganiques semblent mieux éliminés par les STEU que les micropolluants organiques via l'adsorption. Ces boues, une fois extraites, peuvent être épandues dans les champs pour apporter de la matière organique. En France, pour éviter une pollution des cultures (sol, plante) par les ETM un arrêté a été mis en place (Arrêté du 15 septembre 2020 modifiant l'arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles) dans le but de réglementer l'épandage des boues en fonction des teneurs en ETM.

1.3.4. Microorganismes

Avant de commencer cette partie sur les microorganismes, il faut préciser qu'ils ne sont pas tous néfastes et qu'ils sont très utiles au quotidien pour les êtres humains (Sélosse, 2017). Les microorganismes qui seront étudiés dans ce manuscrit sont essentiellement des bactéries :

- la communauté bactérienne,
- les coliformes fécaux,
- les bactéries antibiorésistantes.

1.3.4.1. Communauté bactérienne

La communauté bactérienne au sein des STEU conventionnelles est primordiale pour l'élimination de la plupart des polluants réglementés. Les protéobactéries sont le phylum le plus dominant dans les STEU, suivi par des proportions variables de *Bacteroidetes*, *Actinobacteria*, *Firmicutes*, *Chloroflexi* et *TM7* (Cyzdik-Kwiatkowska et Zielińska, 2016 ; Mielczarek *et al.*, 2012 ; Wagner et Loy, 2002 ; Yu et Zhang, 2012). En dehors des communautés microbiennes globales, certaines bactéries appartiennent à des groupes fonctionnellement importants dans le traitement des eaux usées. Il s'agit notamment des bactéries nitrifiantes (bactéries oxydant l'ammonium et les nitrites) (Wagner et Loy, 2002 ; Wang *et al.*, 2012b, 2012a, 2010), dénitrifiantes (Thomsen *et al.*, 2007 ; Wagner et Loy, 2002) et filamenteuses (Mielczarek *et al.*, 2012). En revanche, d'autres genres n'ont pas de fonction particulière mais font partie d'indicateurs de contamination fécale comme les coliformes fécaux

1.3.4.2. Coliformes fécaux (CF)

Le groupe des coliformes comprend les espèces des genres *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Hafnia*, *Klebsiella*, *Serratia* et *Yersinia*. Les coliformes fécaux (CF) sont des bactéries Gram négative considérées comme étant des coliformes thermotolérants d'origine exclusivement fécale et capables de se développer et de fermenter le lactose à 44 °C : l'espèce la plus représentative est *Escherichia coli*. Donc la présence de CF dans un cours d'eau indique que l'eau a été contaminée/polluée par des substances fécales d'animaux à sang chaud.

Les eaux usées brutes sont enrichies en CF par le biais des fèces humaines et leur concentration en entrée de STEU varient entre 10^6 et 10^8 UFC.100 mL⁻¹ (Koivunen *et al.*, 2003 ; Mara et Horan, 2003). La charge de CF est réduite de 1 log à 3 log dans les effluents de STEU conventionnelles (George *et al.*, 2002) et ceci est dû à la prédation par les protozoaires, la compétition avec la microflore des réacteurs et la sédimentation. Cependant, l'abondance de CF dans les eaux usées brutes est si élevée qu'il est difficile de tous les éliminer : la plupart des effluents de STEU ont une faible qualité microbiologique et représentent une source importante de CF pour les rivières et les eaux côtières. Par exemple, une forte augmentation de l'abondance des CF a été observée dans la Seine en aval des STEU (George *et al.*, 2001).

L'espèce *E. coli* comprend non seulement des souches commensales mais aussi des souches pathogènes qui provoquent diverses maladies humaines. Il existe cinq pathotypes intestinaux bien étudiés d'*E. coli*, notamment *E. coli* entérohémorragique, producteur de toxine de Shiga, *E. coli* entérotoxigène, *E. coli* entérotoxino-gène, *E. coli* entéroagrégatif et *E. coli* entéro-invasif (Batt, 2014). Ces souches sont classées en fonction de leurs propriétés de virulence et de leurs mécanismes de pathogénicité (Kaper *et al.*, 2004). Par exemple *E. coli* entérotoxigène peut provoquer des maladies entériques graves, telles que le syndrome hémolytique et urémique et la colite hémorragique, entraînant une insuffisance rénale aiguë et souvent la mort.

La pathogénicité des CF retrouvés dans les eaux usées traitées est très peu étudiée mais au niveau des zones de baignade il existe une corrélation entre la présence d'*E. coli* et le nombre de personnes contaminées (Cabelli, 1983 ; Dufour, 1984). Les poissons et les fruits de mer collectés ou élevés pour nourrir les humains peuvent être colonisés par cette bactérie et la transmettre (Costa, 2013). C'est pourquoi en France il existe une réglementation pour les CF en sortie de STEU s'il y a une zone sensible (zones de baignade, conchylicultures, piscicultures, captages d'eau ou pêche à pied). Bien entendu, il existe des antibiotiques (bactériostatique, bactériolytique, bactéricide) pour lutter contre ces infections mais certaines bactéries se sont adaptées et ont acquis des mécanismes de résistance et ceci est une réelle menace pour notre société.

1.3.4.3. Bactéries antibiorésistantes

Les antibiotiques ont été largement utilisés durant les dernières décennies pour contrer les infections bactériennes que ce soit chez l'homme ou l'animal, entraînant leur rejet continu directement dans l'environnement ou via les STEU qui ne les éliminent que partiellement. Ce rejet dans l'environnement est une préoccupation majeure car il a permis le développement de bactéries résistantes aux antibiotiques (Antibiotic Resistant Bacteria, ARB) qui portent, grâce à des mutations au sein du chromosome bactérien, un ou plusieurs gènes de résistance aux antibiotiques (Antibiotic Resistant Gene, ARG). Ces gènes leur confèrent différents mécanismes de résistance tels que la sécrétion d'enzymes hydrolysant les antibiotiques comme la β -lactamase (Bonnet, 2004 ; Bush, 2010) ou encore la production de pompe à efflux (Poole, 2004). Cette antibiorésistance réduit le potentiel thérapeutique des antibiotiques entraînant une menace pour la santé publique. De plus, au sein des communautés bactériennes, l'acquisition de ces ARG via des transferts

horizontaux facilite leur évolution adaptative notamment lorsqu'elles subissent de fortes pressions de sélection. Le transfert exogène d'ADN entre bactéries peut être réalisé par conjugaison : une cellule donneuse va alors transférer de l'ADN à une cellule receveuse via des éléments génétiques mobiles (plasmides, transposons), par transduction (phages) ou par transformation avec incorporation d'ADN libre dans le génome bactérien (Figure 1-1).

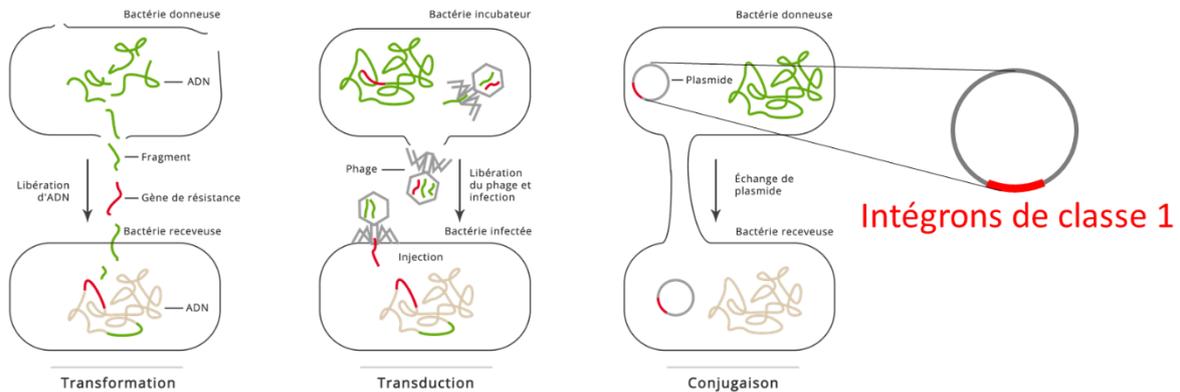


Figure 1-1 : Différents modes de propagation des gènes de résistance¹.

Les STEU, qui reçoivent des eaux usées de diverses sources et des bactéries de différents environnements, sont une source principale anthropogénique de dispersion d'ARG et d'ARB (Figueira *et al.*, 2011 ; Makowska *et al.*, 2016). L'élimination des ARG dans les STEU a été largement étudiée, et les résultats montrent que le procédé de traitement appelé « boues activées » n'a qu'une efficacité limitée pour les ARG et pourrait même augmenter l'abondance absolue des ARG à la sortie du système à cause de la croissance et de la reproduction d'ARB mais aussi d'échanges horizontaux (Rizzo *et al.*, 2013 ; Szczepanowski *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2009a). La conjugaison est le mode de transfert considéré comme le plus impliqué dans la dissémination de l'antibiorésistance (von Wintersdorff *et al.*, 2016) et plusieurs études ont mis en évidence le rôle crucial des intégrons, en particulier des intégrons de classe 1, dans l'évolution des résistances aux antibiotiques en clinique (Gillings *et al.*, 2008). Les intégrons de classe 1 sont des éléments génétiques bactériens comportant une intégrase de classe 1 (*intI1*) qui catalyse l'insertion et l'excision de cassettes de gènes de résistances au sein de l'intégron (Figure 1-2). L'insertion est réalisée entre deux sites de recombinaisons (*attI* et *attC*). Ces gènes pourront être exprimés par la suite grâce à un promoteur (*P_C*).

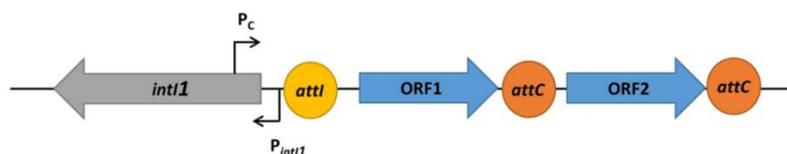


Figure 1-2 : Structure généralisée d'un intégron de classe 1 (Tansirichaiya *et al.*, 2019).

Les intégrons de classe 1 ne sont pas seulement des plates-formes d'agrégation de gènes, conduisant à l'établissement de résistance aux antibiotiques, mais leur localisation sur des éléments génétiques mobiles

¹ <https://bioinfo-fr.net/la-resistance-aux-antibiotiques-vu-cote-bioinfo>

tels que les plasmides et les transposons favorise la propagation de plusieurs gènes pouvant être impliqués dans la résistance aux antibiotiques. Des études montrent qu'il existe une corrélation positive entre le nombre de gènes codant pour l'intégrase de classe 1, *int11*, et le nombre d'ARG (Liao et Chen, 2018 ; Ma *et al.*, 2017), les intégrons de classe 1 sont donc des marqueurs globaux d'antibiorésistance. Tant que ces bactéries multi-résistantes ne sont pas pathogènes, aucun risque n'est à prévoir mais malheureusement parmi celles qui acquièrent ces ARG, certaines ont la capacité d'infecter l'être humain et il est difficile de répondre à cette question : est-ce que des millions de personnes vont mourir à cause des ARB en 2050 ? (de Kraker *et al.*, 2016).

Les STEU rejettent de multiples composés dans les milieux récepteurs avec des concentrations variables (du ng.L⁻¹ au mg.L⁻¹). Certains vont perturber l'environnement aquatique en promouvant le développement d'espèces opportunistes, ce qui engendre de nombreuses complications (diminution de la concentration en oxygène dissous, compétition avec les espèces endémiques, réduction de la lumière entrant dans la colonne d'eau) tandis que d'autres agiront directement sur les organismes aquatiques en modifiant leur comportement ou leur physiologie jusqu'à provoquer leur mort. Les risques pour la santé humaine et les autres animaux terrestres ont été relativement très peu cités, car l'eau n'est pas leur milieu de prédilection. De toute évidence, la liste des composés énumérés ci-dessus n'est pas exhaustive et seules les familles de polluants décrites ci-dessus sont celles qui ont été étudiées durant le travail de recherche et qui seront discutées dans les chapitres 7, 8, 9 et 10. A cette liste pourrait s'ajouter les produits de soins personnels (parfum, antimoustique, crème solaire, etc.), les retardateurs de flamme, les anticorrosifs, les détergents ou encore les microplastiques qui sont aussi retrouvés en sortie de STEU (Luo *et al.*, 2014 ; Margot *et al.*, 2013 ; Ternes et Joss, 2015 ; Ziajahromi *et al.*, 2016).

1.4. Les solutions envisageables pour réduire les émissions de polluants

Sans réglementation supplémentaire, il est difficile d'imaginer que de nouveaux équipements vont être installés dans les STEU (la Suisse est un bon exemple) pour contribuer à l'élimination ou à la réduction de ces composés. Des dispositifs supplémentaires existent pour parfaire le traitement des eaux usées. Les plus connus sont le charbon actif, la chloration, l'ozonation, le rayonnement UV ou encore la filtration (ultrafiltration, osmose inverse). De nombreuses études ont démontré que ces différentes techniques sont très efficaces pour améliorer le rendement des STEU (Burch *et al.*, 2019 ; De la Cruz *et al.*, 2012 ; Guillosoy *et al.*, 2019 ; Michael *et al.*, 2013 ; Pei *et al.*, 2019 ; Reungoat *et al.*, 2012 ; Urteaga *et al.*, 2013 ; Wu *et al.*, 2005).

Pendant en raison de leurs propriétés physico-chimiques très variables (taille, structure de la molécule, pKa, coefficient octanol/eau (log Kow), qui représente le caractère hydrophobe ou hydrophile de la molécule) les polluants ne vont pas avoir la même sensibilité pour tous les traitements. Par exemple le rendement d'élimination des produits pharmaceutiques est propre à chaque composé. Ainsi la carbamazépine est relativement bien éliminée à l'aide de charbon actif, par ozonation ou via l'osmose inverse

alors qu'elle est moins dégradée par un traitement UV. La taille plus importante de l'érythromycine diminue l'efficacité du charbon actif et la petite taille de l'acétaminophène celui de l'osmose inverse. Les polluants inorganiques sont facilement éliminés grâce au charbon actif mais ne sont pas photodégradables et les bactéries sont sensibles à la chloration, l'ozonation et le traitement UV. Les paramètres expérimentaux tels que le temps de contact, la charge en polluant, la quantité du produit utilisée (charbon actif, ozone, chlore), la température ou le pH sont aussi essentiels et il est crucial de les optimiser pour améliorer la performance de ces dispositifs (De la Cruz *et al.*, 2012 ; Dogruel *et al.*, 2020 ; Kim *et al.*, 2009 ; Kobya *et al.*, 2005 ; Mehrjouei *et al.*, 2015). Comme l'efficacité des différentes techniques va surtout dépendre du composé, il est possible de les combiner afin d'augmenter les rendements d'épuration.

Ces traitements, en aval du processus biologique, peuvent accroître l'élimination de certains polluants (l'azote et le phosphore ne seront pas éliminés) mais l'achat du matériel, sa mise en service et/ou son fonctionnement ainsi que la formation du personnel augmentent considérablement le coût total d'épuration, l'osmose inverse étant le plus énergivore. Outre le coût, d'autres inconvénients viennent s'ajouter à la liste (Tableau 1-3) comme la formation de sous-produits de transformation bien souvent aussi toxiques que le composé d'origine.

Tableau 1-3 : Inconvénients des traitements supplémentaires classiques.

Technique	Inconvénient
Chloration	Sous-produits de transformation cancérigènes (ex : trihalométhanes) (Kim <i>et al.</i> , 2003 ; Zhang <i>et al.</i> , 2009b)
Ozonation	Coût énergétique élevé pour produire l'ozone Sous-produits de transformation (Hübner <i>et al.</i> , 2015 ; Lee et von Gunten, 2016 ; Santiago <i>et al.</i> , 2011 ; Tay <i>et al.</i> , 2013) Gaz à effet de serre (Rodríguez <i>et al.</i> , 2012)
Charbon actif	Régénération ou remplacement régulier pH dépendant (Anirudhan et Sreekumari, 2011 ; Pyrzyńska et Bystrzejewski, 2010)
Ultrafiltration/osmose inverse	Coût énergétique élevé Gestion des rétentats
Rayonnement UV	Coût énergétique élevé Sous-produits de transformation (Donner <i>et al.</i> , 2013 ; Wang <i>et al.</i> , 2018)

Ces inconvénients, surtout les coûts engendrés, sont un frein à la démocratisation de ces techniques au sein des STEU. Et si tout simplement la nature¹, qui est de nos jours largement délaissée et détruite par l'être humain, pouvait être une meilleure solution que toutes ces inventions onéreuses ? De cette question ont émergé les zones de rejets végétalisés (ZRV) et ce terme pourrait être traduit par « zones humides artificielles (ZHA) ». Les ZRV sont construites en sortie de STEU pour :

- parfaire le traitement des macropolluants,
- éliminer les micropolluants non ciblés par la réglementation,
- créer un réservoir/abri pour la biodiversité aquatique.

¹ Ici la nature est définie comme les systèmes qui ne résultent pas ou le moins possible de la transformation humaine (s'opposant à l'artifice, l'intention et la culture).

De surcroît, ces systèmes basés sur la nature nécessitent peu d'énergie et pourrait même offrir un paysage agréable aux citoyens. Mais que sont-elles et quelles relations ont-elles avec l'être humain ?

Chapitre 2. La nature à la rescousse : les zones de rejet végétalisées

2.1. Historique des zones humides

De l'eau et des végétaux aquatiques, cela existe depuis environ un milliard d'années. A cette époque, ces végétaux étaient exclusivement des algues unicellulaires (De Clerck *et al.*, 2012). De ce fait les zones humides ne ressemblaient ni à ce que nos ancêtres avaient l'habitude de trouver après le retrait des glaciers à la fin de la dernière glaciation ni à ce qui existe aujourd'hui.

La définition de « zone humide » n'est pas universelle. D'après la convention de Ramsar¹ c'est « une étendue de marais, de fagnes, de tourbières ou d'eaux naturelles ou artificielles, permanentes ou temporaires, où l'eau est stagnante ou courante, douce, saumâtre ou salée, y compris des étendues d'eaux marines dont la profondeur à marée basse n'excède pas 6 mètres ». Selon les articles L211-1 et R211-108 du code de l'environnement « on entend par zone humide les terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire, ou dont la végétation, quand elle existe, y est dominée par des plantes hygrophiles pendant au moins une partie de l'année. Et les critères à retenir pour la définition sont relatifs à la morphologie des sols liée à la présence prolongée d'eau d'origine naturelle et à la présence éventuelle de plantes hygrophiles ».

Les zones humides comptent parmi les écosystèmes les plus importants de la planète. Dans le grand ordre des choses, l'environnement marécageux de la période carbonifère² a produit et préservé bon nombre des combustibles fossiles dont notre société dépend aujourd'hui (Maltby et Acreman, 2011). Au cours de périodes biologiques et humaines plus récentes, les zones humides se sont révélées très précieuses en tant que source d'alimentation (poissons, oiseaux). Tandis que les forêts et le phytoplancton sont souvent considérés par les politiques comme les poumons de notre planète, cela est au passage totalement erroné car le flux entrant dans un poumon est composé d'oxygène et le flux sortant de dioxyde de carbone, les zones humides sont parfois décrites comme les reins de la Terre car elles fonctionnent comme des filtres absorbant les déchets provenant de sources naturelles ou humaines. Elles stabilisent les réserves d'eau, atténuant ainsi les inondations et les sécheresses. Elles jouent un rôle majeur dans le paysage en fournissant des habitats uniques à une grande variété floristique et faunistique.

Malgré ses nombreux atouts l'être humain draine, remplit et convertit ces zones depuis plusieurs centaines d'années. De nombreuses villes se sont bâties sur des zones humides comme Nancy par exemple dont le nom dériverait du gentilice Nantius qui a pour racine celtique le nom propre, Nant. Celui-ci signifierait « un lieu où beaucoup d'eau se rassemble » mais cela est encore débattu (Pfister, 1902). Comme les forêts, les zones humides semblaient souvent être un gaspillage de terres qui auraient pu mieux servir à l'humanité si elles avaient été cultivées ou mises en pâturage. De plus, elles pouvaient avoir une réputation négative et

¹ Convention pour la conservation et l'utilisation durable des zones humides, 2 février 1971.

² -359 Ma à -299 Ma

être accusées de véhiculer de nombreuses maladies (Derex, 2001 ; Fournier, 2007). Contrairement aux forêts, les zones humides ne pouvaient pas être éliminées par le feu, mais nécessitaient des compétences hydrauliques et un travail acharné de la part des hommes et des animaux de trait ou de somme. Ainsi, l'assèchement des zones humides, bien qu'il s'agisse d'une pratique ancienne, s'est accéléré principalement lorsque les énergies fossiles ont décuplé la force des êtres humains. La perte à long terme des zones humides naturelles est en moyenne de 54 à 57 %, et parmi les zones humides existantes en 1700, 76,3 % subsistaient en 1800 et 44,1 % en 1900, mais seulement 13,0% à la fin du 20^{ème} siècle (Davidson, 2014). Cette conversion et cette dégradation des zones humides se poursuivent au 21^{ème} siècle, les moteurs sous-jacents étant la croissance économique et la croissance de la population humaine, et les causes immédiates étant le développement de l'agriculture, l'urbanisation croissante et le développement des infrastructures et la lutte contre les maladies (en particulier les moustiques) (Asselen *et al.*, 2013).

Cependant, cette situation a évolué au cours des dernières décennies et la conservation et la protection des zones humides sont favorisées (Barbier, 2013 ; Chen *et al.*, 2019a ; Zheng *et al.*, 2012). Cela s'est confirmé, en 1971, avec l'établissement, à l'échelle mondiale, de la Convention de Ramsar sur les zones humides qui leur reconnaît une grande valeur, et qui a pour objectif d'enrayer la perte et la dégradation de ces zones aujourd'hui et à l'avenir. Il est désormais utile et nécessaire de protéger et/ou de reconstituer ces zones dans nos paysages en partie parce qu'elles représentent une perte facilement reconnaissable d'espaces naturels au profit du « progrès » économique et que leurs capacités à épurer les eaux en font des services écosystémiques non négligeables.

2.2. Zones humides artificielles (ZHA)

Certaines de ces zones humides naturelles sont utilisées pour le traitement des eaux usées dans des conditions contrôlées (Itoh *et al.*, 2011 ; Kansime et Nalubega, 2020 ; Knight *et al.*, 1987 ; Nichols, 1983 ; Sarkar *et al.*, 2021) mais l'utilisation de zones humides artificielles (ZHA) est devenue populaire dans le monde entier depuis les années 90 (Vymazal, 2011a). Cependant, les premières recherches portant délibérément sur le traitement des eaux usées par les ZHA ont débuté dans les années 50 à l'Institut Max Planck de Plon, en Allemagne, lorsqu'une scientifique allemande, la botaniste Kathe Seidel, a commencé à étudier les capacités de traitement d'eaux usées (laiterie, élevage) avec des plantes aquatiques comme le jonc des chaisiers (*Scirpus lacustris*). Seidel est une pionnière dans ce domaine et ses découvertes ont donné naissance aux ZHA (constructed wetlands en anglais) retrouvées partout dans le monde.

2.2.1. Les différents types

Les ZHA peuvent se différencier en deux types :

- ZHA avec écoulement à la surface du substrat (ZHA-SS),
- ZHA avec écoulement dans le substrat (ZHA-S).

Les ZHA-SS contiennent des zones d'eau libre et des végétaux flottants, submergés et émergents. Les végétaux émergents couramment utilisés sont *Typha*, *Scirpus*, *Phragmites*, *Juncus* et *Eleocharis* (Vymazal, 2013). Une colonne d'eau de 10-50 cm de profondeur est présente au-dessus de la couche de sol, ce qui signifie que l'eau est exposée à l'atmosphère et au rayonnement solaire. L'eau circule horizontalement à travers les tiges et les rhizomes des végétaux et entre en contact avec la couche supérieure des sédiments et du sol, qui est plus ou moins imperméabilisé, les différentes parties des végétaux et le biofilm associé.

Les ZHA-S sont constituées de lits de gravier ou de roches scellés par une couche imperméable et plantée de *Phragmites australis* ou d'autres espèces végétales du genre *Typha* et *Scirpus* (Vymazal, 2011b) et sont associées au terme « filtres plantés (de roseaux) ». Les eaux s'écoulent à travers le milieu poreux sous la surface du lit. Elles entrent en contact avec les grains du substrat, les racines des plantes et le biofilm fixé. Dans les filtres plantés, l'eau n'est pas exposée à l'atmosphère ou au rayonnement solaire. Ces bassins ont l'avantage de nécessiter moins de surface que les ZHA-SS. Selon la direction de l'écoulement des eaux, les ZHA peuvent être de type horizontal (ZHA-HS) ou vertical (ZHA-VS).

Dans les systèmes à écoulement horizontal, le substrat est maintenu saturé en eau par l'application continue d'eaux. La concentration en oxygène n'est pas équitablement répartie, il y a apparition de zones aérobies et anaérobies, les zones aérobies étant limitées aux zones adjacentes aux racines (Stein et Hook, 2005 ; Zhang *et al.*, 2009c). Le flux d'oxygène au sein des systèmes à écoulement vertical est plus important par rapport à ce qui est observé dans les systèmes à écoulement horizontal (Saeed et Sun, 2012). Pour utiliser les avantages et les capacités d'épuration des différents types, les ZHA peuvent être combinées ensemble dans des configurations variées pour former des systèmes hybrides. Ces systèmes sont utilisés pour atteindre une plus grande efficacité de traitement qu'une simple ZHA. Les configurations qui sont davantage valorisées sont celles combinant des ZHA-VS et ZHA-HS (Vymazal, 2005 ; Vymazal et Kröpfelová, 2015).

Ces différents systèmes servent à traiter une diversité d'eaux usées comme des effluents industriels (pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, pétrochimiques, etc.) (Kadlec et Wallace, 2009 ; Stefanakis, 2018), urbains (Anderson *et al.*, 2013 ; Barco et Borin, 2017 ; Kumar et Dutta, 2019 ; Nivala *et al.*, 2018 ; Wu *et al.*, 2011) et hospitaliers (Vo *et al.*, 2019 ; Vystavna *et al.*, 2017), agricoles (élevage) (Hu *et al.*, 2020 ; Santos *et al.*, 2019).

2.2.2. Les zones de rejets végétalisées (ZRV)

Certaines ZHA peuvent être utilisées pour réaliser un traitement de finition des effluents de STEU et RUTP (Choi *et al.*, 2012 ; Gill *et al.*, 2017, 2014). En France, ces dernières sont appelées zone de rejet végétalisée (ZRV) mais à l'international il n'y a pas de dénomination spécifique pour les ZRV et cela reste des « constructed wetlands » ou CW. La définition d'une ZRV est donnée par l'arrêté du 21 juillet 2015 qui stipule qu'une ZRV est : « un espace aménagé entre la station de traitement des eaux usées et le milieu récepteur superficiel de rejets des eaux usées traitées. Cet aménagement ne fait pas partie du dispositif de traitement des eaux usées mais est inclus dans le périmètre de la station. » Donc les ZRV ne sont sujettes à aucune

réglementation (seuils de rejets, rendements épuratoires, taille, taux d'infiltration, rapport surface/volume, etc.) mais lors de leur implantation, différents objectifs peuvent être attendus :

- hydrauliques : lissage des pics de débit, diminution du volume d'eau rejeté,
- écologiques : amélioration de la qualité du rejet, création d'un réservoir de biodiversité, traitement des eaux de pluie,
- sociétaux : valorisation écologique, aspect paysager.

Les ZRV sont des installations situées entre une STEU et son milieu récepteur qui peuvent être divisées en trois grands compartiments, la colonne d'eau, les végétaux et le substrat/sédiment. L'élimination ou la réduction des teneurs en éléments ciblés (azote, phosphore, micropolluants organiques et inorganiques et microorganismes pathogènes) dans l'eau grâce aux ZRV sont régies par divers mécanismes abiotiques et biotiques.

2.2.3. Les végétaux aquatiques

Les végétaux aquatiques des ZRV peuvent être classés en trois catégories :

- émergés (les racines, les rhizomes et le bas de la tige dans l'eau et les feuilles, le haut de la tige et les fleurs hors de l'eau) comme le roseau commun (*Phragmites australis*), la massette à larges feuilles (*Typha latifolia*), le jonc des chaisiers (*Scirpus lacustris*) et la grande glycérie (*Glyceria maxima*),
- flottants avec racines pour le genre *Lemna* ou sans racines pour le genre *Wolffia*,
- submergés avec un ancrage dans les sédiments à l'aide de leurs feuilles ou leurs racines, telles que des espèces du genre *Ceratophyllum*, *Callitriche* ou *Potamogeton*.

La catégorie des algues eucaryotes est un cas particulier, car il y a les microalgues qui sont en suspension dans la colonne d'eau comme *Chlorella sp.*, *Euglena sp.* et *Scenedesmus sp.* et les macroalgues qui vont se retrouver à la fois à la surface et dans la colonne d'eau (*Cladophora sp.*, *Spirogyra sp.*, *Pithophora sp.*) : elles peuvent donc être submergées et flottantes à la fois.

Tous ces végétaux ont besoin de nutriments pour se développer, nutriments qu'ils vont absorber soit dans les sédiments à l'aide de leurs racines (végétaux émergés) soit dans l'eau via leurs racines (végétaux flottants), leurs feuilles (végétaux submergés) ou leur surface (algues). L'azote et le phosphore sont les deux macroéléments les plus abondants qui peuvent contrôler la croissance des plantes, modifier la composition des espèces et influencer le fonctionnement des écosystèmes. Les deux formes d'azote généralement assimilées sont l'ammonium (NH_4^+) et le nitrate (NO_3^-). L'ammonium est la source d'azote préférée (Li *et al.*, 2015a ; Tylova-Munzarova *et al.*, 2005) car il demande moins d'énergie pour être assimilé que NO_3^- (Jampeetong *et al.*, 2012). Cependant tout est question de concentration car dans les eaux riches en NO_3^- , il peut devenir une source plus importante d'azote nutritif.

Dans les climats tempérés, l'absorption de l'azote et du phosphore par les macrophytes est un phénomène printanier et estival. Les végétaux tels que *Typha sp.* ou *P. australis* ont un cycle annuel similaire : les nouvelles pousses se développent à partir des rhizomes au début du printemps et croissent à un rythme maximum au printemps et au début de l'été (Bansal *et al.*, 2019 ; Engloner, 2009). La fin de l'été est une période de croissance réduite, et le dépérissement complet de la partie aérienne (feuille, tige, panicule ou massette) se produit à l'automne. Vers la fin de l'été et le début de l'automne, la translocation des nutriments des feuilles vers le rhizome se produit (Granéli *et al.*, 1992). Les végétaux ont aussi besoin de potassium, magnésium et calcium pour leur développement. Quant à la silice et le sodium, ils ne sont pas essentiels à tous les végétaux (Dreyer et Uozumi, 2011 ; Guo *et al.*, 2016 ; Podar et Maathuis, 2022). L'absorption de ces éléments est médiée par des transporteurs membranaires spécifiques.

En plus des macronutriments, les végétaux sont capables de prélever des ETM de leur environnement. La quantité accumulée pour un même élément à une même concentration dans l'environnement sera variable d'une espèce à une autre (Khan *et al.*, 2009). Par exemple *P. australis* a montré des capacités d'accumulation de Cu, Cd, Cr, Ni et Fe plus élevées que *T. latifolia*. (Kumari et Tripathi, 2015) alors qu'ils sont tous deux des végétaux émergés. L'absorption des ETM dépend principalement du pH, du potentiel redox et de la présence d'agents chélateurs, tandis que de nombreux autres facteurs tels que la taille des racines, la température, l'interaction entre métaux, les nutriments et la salinité jouent un rôle mineur dans la détermination de la mobilité (Rieuwerts *et al.*, 1998). L'ETM absorbé pénètre dans les végétaux soit par les espaces intercellulaires (voie apoplastique), soit en traversant la membrane plasmique (voie symplastique) (Peer *et al.*, 2005). Généralement lorsque les végétaux émergés prélèvent des ETM dans l'environnement, le transfert entre les racines et les parties aériennes est faible (Gill *et al.*, 2017) : il est réalisé via le xylème. Ce faible transfert peut être un système de défense, mais ce n'est pas le seul élaboré par les végétaux pour éviter les effets délétères des ETM en excès puisqu'ils peuvent être convertis en des formes moins toxiques grâce à des agents chélateurs comme les phytochélatines ou des acides organiques avant d'être séquestrés dans « la poubelle » des cellules végétales, la vacuole (Peer *et al.*, 2005). Tous les végétaux effectuent cette détoxification, qu'ils soient émergés, flottants ou submergés (Jiang et Wang, 2008 ; Mishra *et al.*, 2006 ; Samardakiewicz et Woźny, 2001 ; Zhang *et al.*, 2019c) et cela peut contribuer à dépolluer les eaux ou les sédiments : c'est ce qui est communément appelé la phytoremédiation. En plus de l'absorption par les végétaux, ces derniers sont des supports pour les microorganismes qui peuvent former des biofilms (Hiraki *et al.*, 2009 ; Palijan *et al.*, 2009) capables de piéger des ETM (Le Cloirec *et al.*, 2003).

Parallèlement, les eaux sont aussi des récepteurs pour les polluants organiques qui représentent une autre menace pour les végétaux. Jusqu'à présent, il y a eu peu d'évaluations quantitatives de la capacité des végétaux aquatiques à assimiler et à transloquer ces composés, et les données disponibles sur l'absorption sont limitées. Il n'existe pas de transporteurs pour ces composés contrairement aux polluants inorganiques et leur absorption par les racines ou feuilles est réalisée par simple diffusion (Zhang *et al.*, 2017b), en fonction

de leurs propriétés physico-chimiques (log Kow et masse moléculaire), des paramètres environnementaux (pH, température) et de la concentration du composé. Après l'absorption par les végétaux aquatiques racinaires, les polluants organiques peuvent être véhiculés ou non vers les parties aériennes (Olisah *et al.*, 2021 ; Zhang *et al.*, 2019a). Une fois absorbés et transloqués, les produits chimiques organiques subissent généralement trois étapes de transformation : (i) modification chimique (oxydation, réduction, hydrolyse) ; (ii) conjugaison (avec le glutathion, les sucres, les acides aminés) ; et (iii) séquestration ou compartimentation (Pilon-Smits, 2005). Comme pour les polluants inorganiques, la plupart des végétaux aquatiques sont susceptibles de neutraliser ces composés organiques.

Le genre *Typha* a montré des facultés à absorber et à métaboliser la carbamazépine (10,11-dihydro-10,11-époxy-carbamazépine), le diclofénac (4-O-glucopyranosyloxydiclofénac, 4'OH-diclofénac et 4-OH-glutathionyl-diclofénac) et l'ibuprofène (Bartha *et al.*, 2014 ; Dordio *et al.*, 2011 ; Li *et al.*, 2016). *P. australis* peut absorber des produits pharmaceutiques mais aussi des produits phytosanitaires organophosphorés (Carvalho *et al.*, 2012 ; He *et al.*, 2017 ; Olisah *et al.*, 2021). Les composés perfluorés peuvent être prélevés autant par des végétaux submergés qu'émergés (Li *et al.*, 2021a ; Zhang *et al.*, 2019a). Les végétaux flottants sont aussi de bons candidats pour accumuler et transformer les polluants organiques (de Carvalho *et al.*, 2007 ; Di Baccio *et al.*, 2017 ; Pietrini *et al.*, 2015 ; Reinhold *et al.*, 2010). Au lieu de les séquestrer, les végétaux ont aussi la faculté de libérer ces polluants sous forme de gaz, c'est la phytovolatilisation qui est peu étudiée pour les végétaux émergés et reste limitée à certains composés comme les organochlorés (San Miguel *et al.*, 2013).

2.2.4. Les microorganismes

Les végétaux ne se développent jamais seuls et ont toujours une cohorte de microorganismes attachés directement à leur surface (feuilles ou tiges) ou au niveau de leur rhizosphère. Néanmoins une large quantité est aussi présente dans la colonne d'eau et sur les sédiments. Parmi les microorganismes, les bactéries sont particulièrement étudiées en milieu aquatique et lorsqu'elles travaillent ensemble, elles sont capables d'immobiliser les ETM, de biodégrader les polluants organiques ou encore de transformer les composés azotés en diazote (N_2) ou oxyde d'azote (N_2O).

Durant la nitrification, les bactéries vont oxyder NH_4^+ en NO_3^- (Figure 2-1). Dans un premier temps les bactéries du genre *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* ou *Nitrospira* vont utiliser NH_4^+ comme source d'énergie pour le transformer en NO_2^- puis le genre *Nitrobacter*, *Nitrococcus* ou *Nitrospira* prendra le relais pour aller du NO_2^- au NO_3^- . Ces bactéries utilisent l'oxygène comme accepteur d'électrons et donc ces réactions ont lieu dans un milieu strictement aérobie. Au contraire la dénitrification se déroule le plus souvent en milieu anoxique car l'oxygène inhibe les enzymes utiles pour ce procédé. Le nitrate produit par les bactéries nitrifiantes est alors utilisé comme accepteur d'électrons pour être transformé en N_2 ou N_2O par les bactéries dénitrifiantes. La dénitrification aérobie est possible : dans ce cas l'oxygène et NO_3^- sont utilisés simultanément comme accepteurs d'électrons (Yang *et al.*, 2020). L'oxydation anaérobie de NH_4^+ (anammox)

est l'une des autres techniques permettant d'élimination de l'azote. L'anammox, est un processus biochimique impliquant la conversion directe de NH_4^+ en N_2 dans des conditions anoxiques, en utilisant NO_2^- comme accepteur terminal d'électrons. La vitesse de ces réactions est influencée par la température, le pH, la source de carbone inorganique et organique, la population microbienne et les concentrations en NH_4^+ , NO_3^- et NO_2^- et la présence ou l'absence d'oxygène dissous (Lee *et al.*, 2009). Les microorganismes peuvent aussi libérer NH_4^+ par ammonification. L'ammonification est le processus par lequel l'azote organique (N_{org}) est biologiquement converti en NH_4^+ .

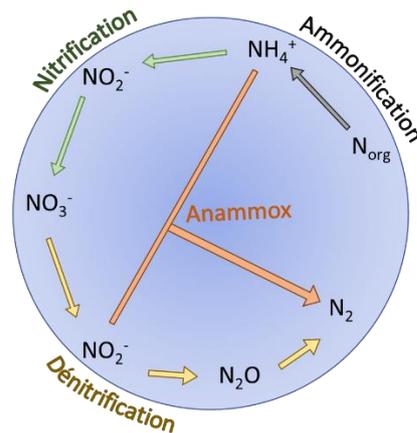


Figure 2-1 : Transformation de l'azote par les bactéries.

Certains processus microbiens ont un impact direct ou indirect sur les ETM dans les eaux. Kosolapov *et al.* (2004) ont déterminé plusieurs processus : (i) la biosorption, (ii) l'oxydoréduction, (iii) la méthylation et (iv) la précipitation par réduction des sulfates. La biosorption est l'absorption passive du métal sur la biomasse microbienne morte ou vivante. Certaines bactéries anaérobies utilisent les métaux comme accepteurs d'électrons dans la respiration, et les métaux réduits peuvent être plus ou moins solubles. Par exemple, la réduction microbienne du Cr(VI) en Cr(III) entraîne la transformation d'un composé hautement soluble et toxique en composé insoluble et moins toxique. La réduction d'oxyde de Fe(III) ou Mn(IV) insoluble en Fe(II) et Mn(II) soluble est un autre exemple de ce processus. A l'inverse il existe certaines réactions d'oxydation microbienne dans les zones non réduites des eaux, comme l'oxydation du Fe(II) et du Mn(II) dissous, qui précipitent le métal sous forme d'hydroxyde métallique. Certains métaux, dont Hg, As et Se, peuvent être biométhylés par les bactéries aérobies et anaérobies, ce qui entraîne la production de dérivés volatils tels que le diméthylmercure, la triméthylarsine ou le diméthylsélénide. Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) peuvent immobiliser les ETM en raison de la réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène conduisant à leur précipitation ; d'autres bactéries induisent la formation de carbonates qui peuvent interagir avec les ETM (Kumari et Tripathi, 2015 ; Song *et al.*, 2022)

Ces bactéries, qu'elles soient aérobies ou anaérobies (Carr *et al.*, 2011 ; Celis *et al.*, 2008 ; Ike *et al.*, 2006 ; Shuttleworth et Cerniglia, 1995), participent aussi à la dégradation des polluants organiques qui n'est pas réalisée par un seul genre de bactéries mais par plusieurs (Gavrilescu, 2005). Cette biodégradation sera

bénéfique pour les bactéries car cela pourra diminuer la toxicité du composant si ses métabolites le sont moins, tout en étant une source d'énergie. Les bactéries peuvent dégrader une grande variété de polluants organiques mais la biodégradabilité est variable (Barra Caracciolo *et al.*, 2015 ; Hussain *et al.*, 2016 ; Sidhu *et al.*, 2019). Par exemple l'ibuprofène et le naproxène sont facilement biodégradables contrairement à l'acide clofibrrique, au diclofénac et à la carbamazépine (Barra Caracciolo *et al.*, 2015). Les bactéries ne sont pas les seuls microorganismes capables d'une telle prouesse car les champignons peuvent aussi éliminer certains polluants organiques (Giraud *et al.*, 2001). La dégradation des polluants par les microorganismes est fortement influencée par la capacité du microorganisme à pouvoir dégrader la molécule (système enzymatique), la température, le pH, les niveaux d'oxygène, la concentration en polluant et la disponibilité des nutriments.

Néanmoins, dans les processus microbiens, les plantes jouent toujours un rôle important car l'efficacité de la biodégradation peut être renforcée par les interactions synergiques entre les plantes (en particulier, les exsudats libérés par leurs racines) et les microorganismes (Macek *et al.*, 2000 ; Pilon-Smits, 2005 ; Susarla *et al.*, 2002).

Mais ce consortium bactérien peut être la proie de certains prédateurs microscopiques comme les protozoaires (protistes) ou les bactériophages (virus des bactéries). Les rayons UV, la sédimentation ou la filtration (au sein des ZHA-HS et les ZHA-VS) sont des mécanismes abiotiques susceptibles de réduire aussi la quantité de bactéries dans les eaux.

2.2.5. Les mécanismes abiotiques

Certains mécanismes abiotiques modifient la disponibilité des ETM dans les ZRV tels que l'adsorption, la filtration et la sédimentation, l'association avec les oxydes et hydroxydes métalliques, la précipitation sous forme de sulfures ou de carbonates, les réactions d'oxydoréduction (Sheoran et Sheoran, 2006). Les ETM peuvent être adsorbés sur les sédiments (argiles et matière organique) par échange cationique (interaction électrostatique). Ils peuvent aussi s'associer aux oxydes de Fe et de Mn suite à des phénomènes d'adsorption et de coprécipitation. Les mécanismes de précipitation sous forme de sulfures ou de carbonates et d'oxydoréduction ont lieu aussi en absence de bactéries mais les temps de réaction seront plus longs sans ces catalyseurs. La filtration et la sédimentation sont des processus particulièrement efficaces lorsque les ETM sont sous formes de particules ou de colloïdes. Elles sont responsables de l'élimination des précipités d'origine externe et de ceux qui se forment dans les eaux. D'ailleurs les MES sont exclusivement retenus dans les ZRV grâce à ces deux processus physiques.

Les polluants organiques sont aussi sujets à l'adsorption, la filtration et la sédimentation mais aussi à la photodégradation. L'adsorption dépend du log Kow. En général, les composés hydrophobes (Kow élevé) peuvent être facilement adsorbés sur les sédiments, tandis que les composés hydrophiles (Kow faible) sont principalement éliminés par d'autres processus. La sorption est un mécanisme qui dépend d'autres facteurs, tels que les caractéristiques du sorbant, le pH, la température, la force ionique et la présence de cosolutés.

La photodégradation peut être directe ou indirecte. Lorsque le photon est absorbé par le composé, elle est directe. La photolyse indirecte implique d'autres molécules telle que la matière organique dissoute (MOD) qui absorbent la lumière et favorise la production d'espèces réactives intermédiaires comme l'état excité triplet de la MOD (3MOD*), le radical carbonate ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) ou encore le radical hydroxyle (OH^{\cdot}) (Yan *et al.*, 2021, 2019) qui réagissent ensuite avec le composé. La photodégradation peut engendrer un taux d'abattement plus ou moins important car tous les composés ne sont pas photodégradables. Par exemple l'étude menée par Matamoros *et al.* (2012) a permis d'établir une classification de certains composés : (i) hautement photodégradables (le triclosan et le diclofénac), (ii) moyennement photodégradables (le naproxène), (iii) biodégradables mais non photodégradables (la caféine et l'ibuprofène) et (iv) récalcitrants (l'acide clofibrique et l'acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique).

L'ammonium et le phosphore peuvent aussi être retenus par adsorption sur les sédiments (Vymazal, 2007). De plus, NH_4^+ peut être volatilisé si le pH de l'eau est supérieur à 9,3.

La capacité de rétention ou d'élimination de tous ces processus abiotiques est fonction de plusieurs caractéristiques des eaux (pH, potentiel redox, température), des propriétés physiques et chimiques des polluants eux-mêmes (pKa, solubilité, log Kow, spectre d'absorbance) ainsi que d'autres paramètres (intensité lumineuse, hauteur d'eau, surface libre, teneur en matière organique et en argile des sédiments).

2.2.6. Données sur les ZRV

Les ZRV disposent donc de nombreux outils pour éliminer ces différents polluants retrouvés dans les eaux usées traitées (Tableau 2-1) ou dans les eaux pluviales (Tableau 2-2) mais la proportion des mécanismes d'élimination mis en jeu est rarement évoquée et lorsqu'ils le sont, ce sont seulement des hypothèses. De plus, le devenir de certains polluants est peu étudié au sein des ZRV comme les REE, les bactéries antibiorésistantes, les phtalates ou encore les CPF. Tous les mécanismes permettant de retenir ou d'éliminer les polluants ne seront pas autant sollicités selon la configuration de la ZRV. Par exemple, l'élimination par adsorption et filtration sera favorisée au sein de ZHA-S alors que la photolyse n'interviendra que très peu. C'est la situation inverse pour les ZHA-SS. Mais ils seront aussi différents selon le composé (caractéristiques physicochimiques, teneurs en entrée), les paramètres expérimentaux fixés (la hauteur d'eau, le type de substrat, le temps de séjour hydraulique) et variables (la température de l'eau, la salinité, l'ensoleillement, le pH de l'eau, le potentiel redox, la teneur en oxygène dissous, la densité et la variété des végétaux aquatiques). Les paramètres variables sont tributaires des saisons et du climat.

Les ZRV ont la capacité d'améliorer non seulement la qualité de l'eau mais devraient aussi promouvoir la biodiversité *in situ* (Hsu *et al.*, 2011 ; Semeraro *et al.*, 2015) car de nombreuses espèces d'oiseaux aquatiques sont amateurs de zones humides (Becerra-Jurado *et al.*, 2014 ; Lewis-Phillips *et al.*, 2019 ; Ma *et al.*, 2010) ; elles y trouvent nourriture, refuge et zones de reproduction (Sebastián-González *et al.*, 2010). Elles fourmillent d'autres espèces comme les batraciens, les odonates, les lépidoptères ou les coléoptères (Becerra-Jurado *et al.*, 2014 ; Chovanec et Raab, 1997 ; Hsu *et al.*, 2011 ; Semeraro *et al.*, 2015).

La construction de ce type d'habitat est cruciale pour ces animaux mais aussi pour les nombreux végétaux se développant sur les berges (Manios *et al.*, 2002). Ces zones attirent aussi des espèces susceptibles d'occasionner des dégâts comme les ragondins qui dégradent les berges en construisant des terriers ou les rats musqués qui se servent des végétaux aquatiques émergents comme *Typha latifolia* ou *Phragmites australis* pour construire des huttes et se nourrir (Kadlec *et al.*, 2007 ; Kiviat, 2013). Quand le terme biodiversité est évoqué, ce qui nous vient en premier à l'esprit sont les animaux et les végétaux mais les bactéries font aussi partie de cet ensemble et le changement dans la communauté bactérienne provoqué par les ZRV est rarement discuté alors que ces microorganismes n'ont pas fini de nous étonner (nitrification/dénitrification, biodégradation, amélioration de la croissance des végétaux (plant growth-promoting bacteria (PGPB)). En France, ces ZRV sont souvent méconnues des citoyens, mais il serait utile de les promouvoir au grand public pour renouer ce lien qui disparaît peu à peu entre l'espèce humaine et la nature.

Tableau 2-1 : Traitement de divers polluants par les ZRV pour des eaux usées traitées provenant de STEU.

Macropolluants								
Configuration	Surface (ha)	Ville/Pays	Végétation plantée	Composé	Entrée (mg.L ⁻¹)	Sortie (mg.L ⁻¹)	Taux d'abattement (%)	Référence
ZHA-SS	1	Granollers/Espagne	<i>P. australis et T. latifolia</i>	MES	24,23	37,29	-54	Llorens <i>et al.</i> (2009)
				NH ₄ ⁺	33,26	6,78	80	
ZHA-VS	0,23	Valence/Espagne	<i>P. australis</i>	MES	2,32	3,42	-47	Martín <i>et al.</i> (2013)
				Phosphore total	0,635	0,152	76	
				PO ₄ ³⁻	0,521	0,125	76	
				Azote total	8,9	7,53	15	
				NH ₄ ⁺	1,9	0,2	90	
				NO ₃ ⁻	5,69	6,65	-17	
				NO ₂ ⁻	0,351	0,04	89	
ZHA-SS	0,0009	São Paulo/Brésil	<i>Eichornia crassipes</i>	Phosphore total			82-95	Baldovi <i>et al.</i> (2021)
ZHA-HS	0,3579	Borj Touil /Tunisie	<i>P. australis</i>	MES	69,75	24,10	60	Ergaieg et Ben Miled, (2021)
ZHA-SS				MES	33,4	16,3	23,1	Ghermandi <i>et al.</i> (2007)
ZHA-HS	0,000145	Mangalore/Inde	<i>Cyperus rotundu et Pennisetum pedicellatum</i>	PO ₄ ³⁻			72-85	Thalla <i>et al.</i> (2019)
				NH ₄ ⁺			57-64	
				NO ₃ ⁻			51-69	
ZHA-SS		Taiwan	<i>P. australis et T. latifolia</i>	Phosphore total	1,6±1,4	1,4±0,6	14	Yeh et Wu, (2009)
				PO ₄ ³⁻	1,1±0,7	1,0±0,4	6	

Micropolluants organiques

Configuration	Surface (ha)	Ville/Pays	Végétation plantée	Composé	Entrée (ng.L ⁻¹)	Sortie (ng.L ⁻¹)	Taux d'abattement (%)	Référence					
ZHA-SS	7,1	Empuriabrava/Espagne	<i>P. australis et T. latifolia</i>	Produits pharmaceutiques :						Matamoros et Salvadó, (2012)			
				Carbamazépine		367±152	43						
				Diclofénac		46±11	96						
				Kétoprofène		7±2	98						
				Ibuprofène		32±20	92						
				Produits phytosanitaires :									
				Diazinon		40±27	59						
				Terbutryne		69±10	69						
				Produits de soins personnels :									
				Galaxolide		42±22	95						
				Oxybenzone		29±8	77						
				Tonalide		36±18	88						
ZHA-SS	1	Granollers/Espagne	<i>P. australis et T. latifolia</i>	Produits pharmaceutiques :						Llorens <i>et al.</i> (2009)			
				Acide clofibrique	70±1	46±5	34±3						
				Carbamazépine	370±80	23±28	39±12						
				Diclofénac	1250±110	188±147	85±16						
				Ibuprofène	40±30	2±1	96±2						
				Naproxène	340±60	95±88	72±28						
				Produits de soins personnels :									
				Galaxolide	2860±20	372±37	87±2						
				Tonalide	860±100	95±29	89±1						

ZHA-HS	0,0027	Ginebra/Colombie	<i>Heliconia sp.</i>	Nonylphénols			62,8	Toro-Vélez <i>et al.</i> (2016)
ZHA-HS	0,0027		<i>Phragmites sp.</i>				52,1	
ZHA-HS	0,0027		Non plantés				25,3	
ZHA-SS		Etats-Unis		Composés perfluorés :				Plumlee <i>et al.</i> (2008)
				PFOA	14	12	14	
				PFOS	23	25	-19	
ZHA-HS	1,8	Montcada i Reixac/Espagne	<i>P. australis</i>	Produits pharmaceutiques :				Matamoros <i>et al.</i> (2017)
				Carbamazépine	1900±162		21±22	
				Diclofénac	2696±1504		22±28	
				Kétoprofène	3070±719		9±13	
				Ibuprofène	2053±185		28±16	
				Naproxène	1718±889		66±9	
				Produits phytosanitaires :				
				Triclosan	650±42		70±4	
				Produits de soins personnels :				
				Oxybenzone	1106±264		80±8	
ZHA-HS	0,0028	Plaine du Pô/Italie	<i>P. australis</i>	Produits pharmaceutiques :				Verlicchi <i>et al.</i> (2013)
				Aténolol	734±178	383±151	48	
				Carbamazépine	372±69	387±55	-4	
				Diclofénac	284±49	271±59	5	
				Erythromycine	16±14	28±8	-78	
				Fluoxétine	44±9	44±32	-1	
				Kétoprofène	85±21	69±13	18	
				Ibuprofène	81±49	58±14	28	
				Ofloxacine	394±138	64±17	84	
				Propranolol	18±6	11±5	38	
				Sotalol	323±115	306±114	5	

Site	Concentration	Localité	Spécies	Produits pharmaceutiques :			Source
ZHA-SS	2	Landvan Cuijk/Pays-Bas	<i>P. australis</i>	Produits pharmaceutiques :			He <i>et al.</i> (2018)
				Carbamazépine	230±11	227±5	1,5±5,6
				Diclofénac	38±13	22±1	32,8±24,8
				Erythromycine	19±0	21±1	-7,2±5,3
				Kétoprofène	< 7	< 7	
				Ibuprofène	5319±346	3691±702	11,0±22,5
				Propranolol	41±2	13±0	36,3±34,3
				Sulfaméthoxazole	74±4	55±3	5,6±7,4
ZHA-SS	0,7	Hapert/Pays-Bas	<i>P. australis</i>	Produits pharmaceutiques :			
				Carbamazépine	204±7	216±4	-2,8±1,9
				Diclofénac	82±8	65±5	8,4±10,5
				Kétoprofène	16±11	18±5	-7,3±57,9
				Erythromycine	42±0	42±4	6,3±12,2
				Ibuprofène	6492±261	5770±292	33,4±11,3
				Propranolol	58±10	68±1	-0,9±40,9
				Sulfaméthoxazole	362±8	330±4	12,7±17,1
ZHA-VS	0,78	Kaatsheuvel/Pays-Bas	<i>P. australis</i>	Produits pharmaceutiques :			
				Carbamazépine	248±1	316±1	-27,4±0,7
				Diclofénac	46±2	21±5	53,1±11
				Erythromycine	45±4	3±1	94,3±2,3
				Kétoprofène	< 7	< 7	
				Ibuprofène	4971±130	4584±486	7,8±10,1
				Propranolol	61±1	11±6	82,8±9,8
				Sulfaméthoxazole	179±4	43±2	76,3±1,2

Éléments-traces métalliques

Configuration	Surface (ha)	Ville/Pays	Végétation plantée	Composé	Entrée ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sortie ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Taux d'abattement (%)	Référence
ZHA-SS				Al	6,1±3,1	5,5±3,8	14	Ghermandi <i>et al.</i> (2007)
				As	3,2±1,7	3,7±2,8	-13	
				Ba	23±12	29±21	-2	
				Cd	0,3±0,38	0,22±0,36	32	
				Cr	1,8±2,1	1,9±2,1	-4	
				Co	0,76±1,31	0,83±1,21	-109	
				Cu	6,2±4,8	4,4±4,7	39	
				Fe	77±51	67±68	-21	
				Pb	1,8±2,8	1,2±2,1	20	
				Mn	40±47	38±48	11	
				Ni	7,3±4,8	6,2±2,5	0	
				Zn	40±35	22±17	37	
ZHA-SS	8	Elk Grove/Etats-Unis	<i>Schoenoplectus acutus</i> et <i>Typha sp.</i>	As	2,63	2,6		Crites <i>et al.</i> (1997)
				Cd	0,11	0,05		
				Cr	3,75	1,1		
				Cu	7,12	3,2		
				Pb	1,57	0,2		
Ni	6,91	5,9						

Microbiologie

Configuration	Surface (ha)	Ville/Pays	Végétation plantée	Composé	Entrée (log UFC.100 mL ⁻¹)	Sortie (UFC.100 mL ⁻¹)	Taux d'abattement (log)	Référence
ZHA-SS	1	Granollers/Espagne	<i>P. australis</i> et <i>T. latifolia</i>	CF	3,38±1,15	1,53±0,75	1,75±0,85	Llorens <i>et al.</i> (2009)
ZHA-HS	0,3579	Borj Touil /Tunisie	<i>P. australis</i>	CF	5,18±0,79	4,10±1,41	1,07±1,08	Ergaieg et Ben Miled, (2021)

Tableau 2-2 : Traitement de divers polluants par les ZRV pour des eaux provenant de RUTP.

Macropolluants

Configuration	Surface (ha)	Composé	Entrée (mg.L ⁻¹)	Sortie (mg.L ⁻¹)	Taux d'abattement (%)	Référence
ZHA-HS	0,054	MES	138		84	Li <i>et al.</i> (2017)
		Azote total	2,7		54	
		Phosphore total	0,31		30	
ZHA-SS	2	MES	58	34	41	Reinelt et Horner, (1995)
		Phosphore total	0,172	0,127	26	
ZHA-SS	1,5	MES	4	2	50	
		Phosphore total	0,028	0,025	11	
ZHA-SS	0,08	Phosphore total			12	Birch <i>et al.</i> (2004)
		Azote total			16	
ZHA-HS	0,0033	MES	199	18	91	Terzakis <i>et al.</i> (2008)
		Azote total	3	1,5	50	
		Phosphore total	3,4	1,4	59	
ZHA-SS	0,0032	MES	199	9	95	
		Azote total	3	1,2	60	

Eléments-traces métalliques

Configuration	Surface (ha)	Composé	Entrée ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sortie ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Taux d'abattement (%)	Référence
ZHA-HS	0,054	Zn	185,8		67	Li <i>et al.</i> (2017)
		Cu	74,5		73	
		Pb	19,3		61	
		Ni	11,9		44	
ZHA-SS	2	Zn	95	57	40	Reinelt et Horner, (1995)
ZHA-SS	1,5	Zn	11	10	9	
ZHA-SS	0,08	Cr			64	Birch <i>et al.</i> (2004)
		Cu			65	
		Fe			-84	
		Pb			65	
		Mn			-294	
		Ni			22	
ZHA-HS	0,0033	Cu	53	41	23	Terzakis <i>et al.</i> (2008)
		Ni	83	77	7	
		Pb	56	39	30	
		Zn	243	75	69	
ZHA-SS	0,0032	Cu	53	27	49	
		Ni	83	71	14	
		Pb	56	35	38	
		Zn	243	60	75	

HAP

Configuration	Surface (ha)	Composés	Entrée ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Sortie ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Taux d'abattement (%)	Référence
ZHA-HS	0,0033	Somme de 16 HAP ⁽¹⁾	12,01	5,1	58	Terzakis <i>et al.</i> (2008)
ZHA-SS	0,0032	Somme de 16 HAP ⁽¹⁾	12,01	3,54	71	

- (1) La somme des 16 HAP correspond au naphthalène, acénaphthylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, pyrène, chrysène, benzo(a)anthracène, dibenzo(ah)anthracène, fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno(1,2,3-cd)pyrène.

Conclusion de l'état de l'art

La pollution anthropique liée aux rejets urbains par le biais des STEU et des RUTP n'est pas négligeable car elle affaiblit les écosystèmes aquatiques et peut nuire à la santé humaine. Pour stopper leurs effets néfastes, la quantité de polluants se trouvant dans les eaux usées traitées ou dans les ruissellements urbains doit être réduite. La rédaction de nouvelles réglementations sur la qualité des eaux en sortie de STEU, ou la modification d'anciennes, pour inclure un plus grand nombre de polluants pourraient remédier à ce problème puisque cela obligerait les municipalités à installer de nouveaux dispositifs de traitement supplémentaire.

Malgré ces nouvelles réglementations, les dispositifs existants déjà sur le marché poseraient un autre problème, celui du coût de fonctionnement élevé. Pour trouver une solution, il n'est pas rare que l'être humain se tourne vers la nature. Les zones humides sont des exceptions qui confirment la règle car elles sont de parfaites candidates pour épurer sans consommer. Malheureusement elles sont en fort déclin depuis plusieurs années ainsi que tout l'écosystème qui y gravite à cause de l'expansion démographique et économique. Heureusement, il est encore possible de créer des ZHA. Même si elles ne ressemblent pas aux originelles, elles ont quand même la capacité d'éliminer ou de piéger les polluants. C'est pour cela qu'elles peuvent être placées en sortie de STEU pour améliorer la qualité des eaux usées traitées. En France elles sont appelées ZRV et en plus d'épurer, elles peuvent être un réservoir pour la biodiversité.

Les recherches sur les ZHA ont nettement progressé entre le début des années 2000 (200- 300 publications scientifiques/an) et aujourd'hui (environ 4000 publications en 2021) (données de Science Direct). Cependant la plupart ne sont pas des ZRV et celles utilisées lors des travaux de recherche sont de petite taille (en France, 50% des ZRV traitent moins de 500 équivalents habitants (EH)¹ et ont des surfaces inférieures à 1 ha) voire de très petite capacité (échelle de laboratoire). Par conséquent les résultats obtenus sont difficilement extrapolables pour comprendre le fonctionnement de ZRV de plus grande taille en France. De plus, la contribution de chaque mécanisme d'élimination reste encore mal connue, le devenir de certains polluants peu étudié (REE, phtalates, CPF, bactéries antibiorésistantes), l'effet sur la biodiversité guère documenté et les méthodes de suivi sur le long terme ainsi que l'entretien rarement évoqués.

C'est pourquoi en 2011 est né le projet AZHUREV (Aménagement d'une Zone Humide à Reims pour l'Épuration et le Vivant) rassemblant cinq partenaires et soutenu par le ministère de la transition écologique et l'agence de l'eau Seine-Normandie dans le cadre de l'appel à projet « Projets innovants dans le domaine de l'ingénierie écologique ». Ce projet a permis la construction d'une ZRV de démonstration de grande taille (6 ha) à la sortie de la STEU du Grand Reims (fin des travaux et mise en eau en 2017). Elle est composée de trois bassins de 2 ha alimentés en parallèle qui ont des quantités et des types de végétation différents. Elle a

¹ L'équivalent-habitant est une unité de mesure définie en France par l'article R2224-6 du Code général des collectivités territoriales

pour objectif premier d'améliorer la qualité d'une partie des eaux traitées ($250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) provenant de la STEU du Grand Reims, ainsi que de traiter les rejets urbains de temps de pluie (RUTP) car le réseau est séparatif. Son second objectif est de créer un réservoir pour la biodiversité.

Est-ce que la qualité de l'eau en sortie de la ZRV est meilleure qu'en entrée ? La capacité d'épuration est-elle identique pour tous les polluants ? Quels sont les mécanismes permettant leur élimination ? Le type et la quantité de végétaux jouent-ils sur l'épuration ? Le faucardage est-il utile ? Les saisons et le type d'alimentation (STEU ou RUTP) vont-ils influencer le fonctionnement de la ZRV ? Comment va évoluer la ZRV au cours des années ? Est-ce viable à court-terme et à long-terme ? Est-il possible de modéliser un tel système ? Quelles espèces seront intéressées par ce nouvel habitat ? Est-ce dangereux pour elles ? La communauté bactérienne sera-t-elle différente en sortie ? Est-ce que ce dispositif naturel demande un entretien particulier ?

De ces questions ont émergé les objectifs de cette thèse, (i) étudier le changement des paramètres physico-chimiques et identifier et comprendre les différents mécanismes naturels mis en jeu au sein de la ZRV tout au long des saisons favorisant l'élimination de divers polluants (macropolluants (azote, phosphore, carbone organique dissous), micropolluants organiques (produits pharmaceutiques, phtalates, CPF, HAP, AMPA), micropolluants inorganiques (ETM et REE) et polluants biologiques (CF et bactéries antibiorésistantes)) via des prélèvements d'eau (surface et nappe phréatique), de végétaux et de sédiments et la mise en place d'appareils de mesure *in situ*. Cela permettra d'évaluer si la ZRV améliore ou non la qualité des eaux provenant de la STEU du Grand Reims et des RUTP de la ville de Reims et si elle modifie la qualité des eaux souterraines au cours des saisons. Les observations sur le terrain et l'utilisation de caméras, d'un drone aérien et de données satellitaires seront utiles pour (ii) réaliser un suivi de la flore et de la faune aquatique et montrer que la construction d'une ZRV peut être un réservoir pour la biodiversité. Le suivi de la communauté bactérienne au sein de cette ZRV sera aussi intégré via l'extraction d'ADN et le séquençage. Tous ces paramètres mesurés lors des trois années de suivi contribueront à (iii) élaborer un modèle conceptuel des ZRV. En outre, il sera possible (iv) d'établir un carnet d'entretien des ZRV.

MATERIELS ET METHODES

Chapitre 3. La ZRV d'AZHUREV

3.1. Historique de la zone d'étude

A la fin du 19^{ème} siècle, la ville de Reims comptait environ 100000 habitants et ne disposait pas de STEU. L'évacuation des eaux résiduaires urbaines est devenue une préoccupation majeure. Un contrat entre la ville de Reims et la Compagnie des Eaux Vannes a été signé en 1885 pour épandre ces eaux résiduaires sur des terres situées aux alentours de l'ancien château de La Malle à Saint-Brice-Courcelles (51) sur une surface totale de 625 ha (180 ha appartenant à la ville de Reims et 445 ha à la Compagnie des Eaux-Vannes). Pour acheminer ces eaux, trois réseaux de distribution ont été construits selon la zone d'épandage (Figure 3-1) (terres hautes : acheminement forcé (bleue), terres moyennes : réseau gravitaire souterrain (rose) et terres basses : réseau gravitaire à ciel ouvert (verte)). En 1957, le contrat a été renouvelé avec la Compagnie des Eaux Vannes pour poursuivre l'épandage. Entre 1885 et 1965, le débit moyen journalier épandu est passé de 35000 à 80000 m³.j⁻¹ suite à l'évolution démographique et industrielle de la ville. Après la mise en service de la première STEU rémoise en 1965, le débit journalier a été réduit de 40000 m³.j⁻¹. Entre 1965 et 2002 la capacité d'épuration de la STEU a été améliorée ce qui a permis de stopper les épandages qui auront duré pendant plus d'un siècle. Sur la surface totale de 625 ha, 380 ha étaient dédiés en 1986 à l'agriculture (céréales, maïs, betteraves) (terres hautes et moyennes), 120 ha à une peupleraie et 80 ha à un marais (terres basses). En 2011 est né le projet AZHUREV (Aménagement d'une Zone Humide à Reims pour l'Épuration et le Vivant) pour installer une ZRV sur l'ancien site d'épandage (terres basses) (Figure 3-1) en aval de la STEU.

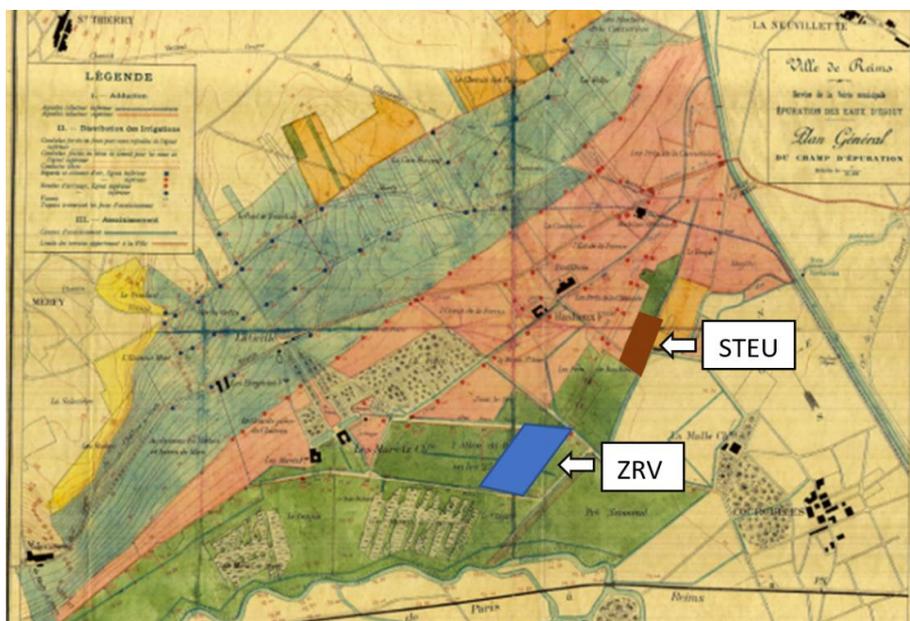


Figure 3-1 : Carte historique des trois réseaux d'épandage de la ville de Reims ainsi que l'emplacement de la STEU actuelle et de la ZRV.

3.2. Etude géologique et pédologique et pollution historique

La construction de cette ZRV a été réalisée¹ par le bureau d'étude SINBIO et a débutée en 2016 pour se terminer en 2017, à la frontière de Saint-Brice Courcelles et Merfy (coordonnées GPS (latitude, longitude) : 49.2767, 3.9754) (Figure 3-2) en aval de la STEU. La STEU de Reims intègre un pré-traitement, un traitement à boues activées suivi d'une étape de déphosphatation avec du chlorure ferrique. La capacité nominale de cette STEU est de 470000 EH² avec un débit moyen journalier de 57000 m³.j⁻¹.

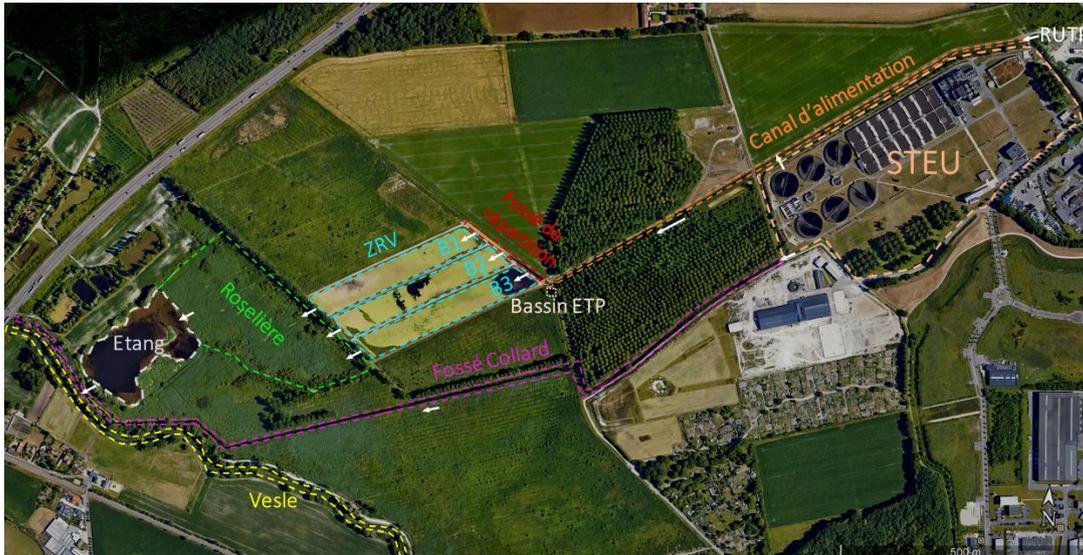


Figure 3-2 : ZRV, alimentation et rejet (image satellite : 28/6/2018 (Google earth)).

Selon la carte géologique du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) à l'échelle 1/50000 (Annexe 1), la ZRV est située sur des alluvions actuelles et récentes (époque géologique : Holocène³) composées principalement de sable, d'argiles, de limons, de graviers, de galets, de calcaire, de silex et de craie.

Une étude pédologique de la zone d'épandage a été réalisée par l'Institut national de la recherche agronomique (INRA) en 1985 (Annexe 2) (50 profils pédologiques sur 625 ha). Le profil pédologique (n°43) réalisé sur le site de la ZRV (Annexe 3) est riche en matière organique en surface et en alluvions crayeuses en profondeur. Le sol est qualifié de sol peu évolué sur alluvions crayeuses de la vallée de la Vesle. Dans le rapport de 2015 du projet AZHUREV, il est mentionné que le sol situé à l'emplacement de l'actuelle ZRV est composé de terre végétale perméable (perméabilité de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$; 0-0,5 m de profondeur), de graveluche moyennement perméable (perméabilité de $4 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$; 0,5-2,5 m) et de craie marneuse perméable (perméabilité de $3 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$; au-delà de 2,5 m), ce qui confirme les résultats pédologiques obtenus lors de l'étude menée par l'INRA en 1985.

¹ Coût des travaux pour la construction de la ZRV d'AZHUREV : environ un million d'euros

² <https://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr/PortailAC/>

³ Epoque géologique actuelle (début : environ -10000 ans)

Le site d'implantation de la ZRV étant situé sur l'ancien site d'épandage (Figure 3-1), une étude de la pollution historique du sol a été réalisée avant sa construction. L'analyse de dix échantillons de sol (20 premiers cm) des « terres basses » a confirmé la présence d'ETM (Cu, Zn, Cr, Pb, Hg, Ni, Cd, Co et As). Hormis les HAP, les micropolluants organiques testés sont peu présents avec présence du 4-nonylphénol, du DEHP, du DBP, du tributylétain et de la carbamazépine. Le site de la ZRV est donc enrichi en divers polluants.

3.3. Conception

3.3.1. Dimensionnement

La ZRV est composée de trois bassins rectangulaires (B1, B2 et B3) alimentés en parallèle, d'environ 350 m de long et 53,5 m de large (Figure 3-2). Chaque bassin a donc une surface d'environ 2 ha (B1 : 1,86 ha ; B2 : 1,89 ha ; B3 : 1,93 ha). Les bassins sont espacés par des chemins (mélange de terre et de pierre) de 4 m de large pour permettre le passage de véhicules lors d'interventions ou de prélèvements sur la ZRV. Différents niveaux de terrassement ont été réalisés pour faire varier les hauteurs d'eau au sein des bassins (B1 : 40-50 cm ; B2 : 20-50 cm ; B3 : 20-50 cm) (Annexe 4). Les zones de faibles hauteurs d'eau dans B2 et B3 ont été prévues pour implanter des végétaux aquatiques (voir section 3.3.3).

3.3.2. Substrat

Le fond des trois bassins n'a pas été recouvert d'une géomembrane. En revanche, la couche de graveluche présente a été compactée pour obtenir une faible perméabilité ($< 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$) et assurer l'étanchéité des bassins. Cette couche de graveluche a aussi été exploitée pour constituer les merlons avant d'être recouverte par de la terre végétale compactée.

3.3.3. Végétation dans les bassins et sur les berges

Des végétaux aquatiques ont été plantés au niveau des zones de faibles hauteurs d'eau (20 cm) (Annexe 4) dans B2 et B3. Le principe était de créer de petites roselières. Majoritairement *Phragmites australis* (le roseau commun) a été implanté, en association avec *Scirpus lacustris* (le jonc des chaisiers) et *Glyceria maxima* (la grande glycérie), plantés en périphérie (Annexe 5). Ces végétaux sont souvent utilisés lors de la création de ZHA-SS (Vymazal, 2013). Le taux de recouvrement initial par ces végétaux était de 0 % dans B1, 40 % dans B2 et 60 % dans B3. D'autres végétaux ont été installés en moindre quantité comme *Mentha aquatica* (la menthe aquatique), *Nuphar lutea* (le nénuphar jaune) et *Nymphaea alba* (le nénuphar blanc). Suite à la disparition de certains végétaux le taux de recouvrement de ces végétaux plantés est descendu à 12 % dans B2 et 26 % dans B3 mais d'autres végétaux opportunistes se sont développés dans les trois bassins ce qui augmente considérablement le taux de recouvrement. Ces végétaux ont été identifiés (voir section 6.2.2) après prélèvements. En complément, les berges en périphérie des bassins ont été modelées de manière à créer des variations importantes de morphologie et permettre le développement d'un écotone fonctionnel, entre un milieu aquatique et un milieu plus sec. Les plantes héliophytes qui ont été mise en œuvre en berges sont listées ci-dessous. Ce choix a reposé notamment sur les espèces déjà présentes

sur la Zones Naturelle d'Intérêt Ecologique Faunistique et Floristique (ZNIEFF) « Vallée de la Vesle de Livry-Louvercy à Courlandon », qui est une ZNIEFF de type II¹ :

- *Carex acutiformis* (Laïche des marais),
- *Carex riparia* (Laïche des rives),
- *Phalaris arundinacea* (Baldingère faux-roseau),
- autres hélophytes indiquées dans la liste de la ZNIEFF comme *Iris pseudacorus* (Iris des marais).

Le faucardage de la végétation a été réalisé une seule fois durant les travaux de thèse (du 04/12/2018 au 22/02/2019) à l'aide d'un bateau faucardeur ramasseur et a permis l'évacuation de 115 tonnes de végétaux (masse humide), principalement *Ceratophyllum sp.* pour un coût total de 60000 euros. Il est à noter qu'aucun autre faucardage n'a été planifié pour les années suivantes. Ce faucardage a entraîné l'arrêt de l'alimentation de la ZRV. Lors de la remise en eau le 22/02/2019, il a été décidé, après consultation du bureau d'étude SINBIO, de baisser la ligne d'eau de 20 cm dans les bassins jusque fin mai pour favoriser le développement de la végétation plantée initialement. De ce fait, de nombreuses terres émergées sont apparues dans B2 et B3 durant cette période.

3.3.4. Alimentation et rejet

La ZRV a été dimensionnée pour recevoir un débit de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, soit $6000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Un canal d'alimentation d'environ un kilomètre a été construit pour acheminer les eaux usées traitées de la STEU et les eaux des RUTP vers le fossé de répartition (Figure 3-2). Par temps sec, l'alimentation est assurée par la STEU. Dans ce cas, la vanne de régulation de la STEU est ouverte et la vanne de régulation des RUTP est fermée. Par temps de pluie, et lorsque le collecteur des RUTP se met en charge, l'information d'élévation du niveau d'eau conduit à l'ouverture de la vanne et libère les RUTP dans le canal d'alimentation. Dans ce cas, la vanne de régulation de la STEU se ferme automatiquement. Le fossé de répartition (180 m de long et 7 m de large) en amont de la ZRV a pour but d'assurer une répartition de l'eau provenant du canal d'alimentation vers les trois bassins. Le transfert de l'eau du fossé au bassin se fait par un tuyau principal se divisant en six tuyaux permettant une meilleure répartition de la masse d'eau (Annexe 6a). Entre le tuyau principal et le fossé, une grille a été installée pour retenir les flottants. Les sorties des bassins sont également pourvues de six canalisations avec grilles qui se rejoignent (Annexe 6b). Lorsque l'eau sort des bassins, elle est acheminée vers une roselière, qui existait déjà avant la création du projet AZHUREV, via des fossés de répartition. Après avoir traversé cette roselière, elle rejoint un étang puis le Fossé Collard qui est directement connecté à la

¹ **ZNIEFF de type I** : espaces homogènes écologiquement, définis par la présence d'espèces, d'associations d'espèces ou d'habitats rares, remarquables ou caractéristiques du patrimoine naturel régional. Ce sont les zones les plus remarquables du territoire.

ZNIEFF de type II : espaces qui intègrent des ensembles naturels fonctionnels et paysagers, possédant une cohésion élevée et plus riches que les milieux alentours.

Vesle, un affluent de l'Aisne (Figure 3-2). Le Fossé Collard est le canal qui reçoit les eaux usées traitées de la STEU ne traversant pas la ZRV (la ZRV ne reçoit que 10 % du débit de sortie de la STEU et 25 % des RUTP).

3.3.5. Bassin d'évapotranspiration (ETP)

En plus des trois bassins, un bassin d'évapotranspiration (ETP) de 50 m², étanche et fermé, a été installé à proximité de la ZRV (coordonnées GPS (latitude, longitude) : 49.2768, 3.9790), afin de réaliser des calculs d'évapotranspiration. Ce bassin a été équipé d'une échelle limnimétrique. La hauteur d'eau dans le bassin a été relevée à chaque campagne.

3.4. Instrumentation *in-situ*

La ZRV a été équipée d'instruments de mesure (Figure 3-3 et Annexe 7) depuis sa construction pour réaliser le suivi de nombreux paramètres :

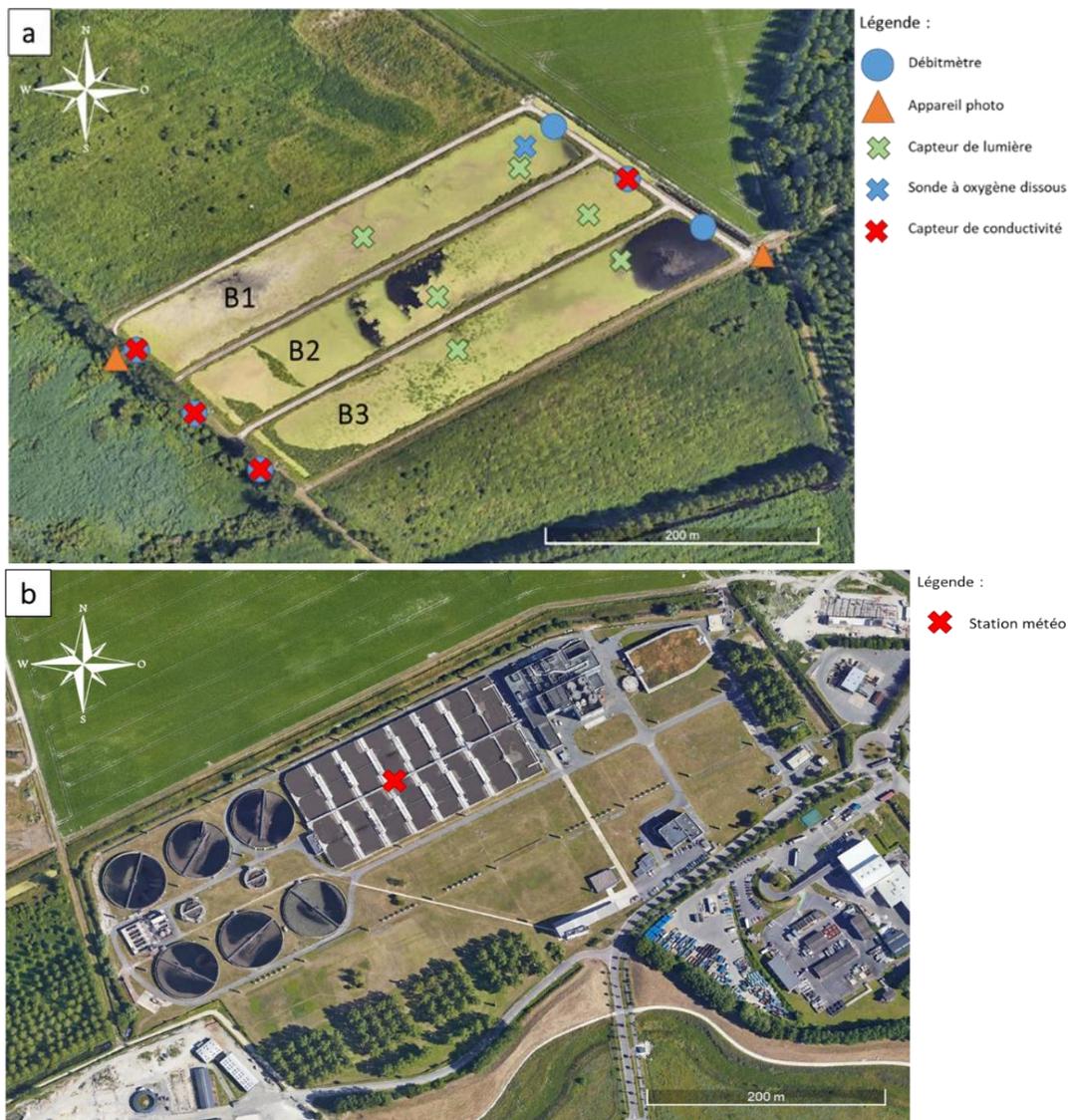


Figure 3-3 : Emplacement des instruments de mesure *in-situ* installés au niveau (a) de la ZRV et (b) de la STEU.

3.4.1. Débits (entrée et sortie des bassins)

Six débitmètres (MAG8000, SIEMENS) ont été installés, un à l'entrée et un à la sortie de chaque bassin, avec des cartes GSM afin d'avoir un envoi automatique des valeurs (fréquence d'enregistrement horaire) sur un serveur (Figure 3-3a).

3.4.2. Conductivité et température

Des sondes mesurant et enregistrant la conductivité et la température (CTD-Diver) toutes les 30 minutes ont été installées à l'entrée de B2¹ et aux trois sorties (Figure 3-3a). La conductivité entre les eaux usées traitées et les RUTP étant différente, son suivi a permis d'estimer le type d'alimentation de la ZRV et le temps de séjour hydraulique (TSH). Les données ont été récupérées lors des campagnes de prélèvements.

3.4.3. Intensité lumineuse et oxygène dissous dans la colonne d'eau

Le suivi de l'intensité lumineuse au sein des bassins a été réalisé par six capteurs (deux par bassin) (HOBO UA-002-64), placés à 15 m de la berge, à environ 20-30 cm de profondeur et éloignés des végétaux plantés (Figure 3-3a).

La plage de longueurs d'onde va de 200 à 1200 nm, ce qui est plus large que la gamme relative au rayonnement photosynthétique actif (photosynthetically active radiation, PAR). Le PAR correspond à la quantité de lumière disponible pour la photosynthèse, c'est-à-dire les longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm. L'intensité du rayonnement solaire change selon les saisons et varie en fonction de la latitude et de l'heure de la journée. Ces sondes qui mesurent l'intensité lumineuse toutes les 30 minutes ont été installées dans la partie amont (octobre 2019) et la partie aval des bassins (février 2020). En plus de ces sondes, B1 est équipé d'une sonde à oxygène dissous (HOBO U26-001) qui a été placée à environ 20-30 cm de profondeur, à proximité de la sonde d'intensité lumineuse de la partie amont du bassin (juin 2019). Cette sonde a permis d'observer les effets de la photosynthèse des végétaux submergés. Les données ont été récupérées lors des campagnes de prélèvements.

3.4.4. Développement de la végétation

Deux appareils photographiques automatiques ont été installés pour suivre l'évolution de la végétation au cours des saisons (Figure 3-3a). Le premier a été positionné au sommet d'un affût de chasse à l'entrée de la ZRV (juillet 2019). Il a été réglé pour acquérir huit à dix images par jour entre 8 h et 16 h (suivant la saison) et les envoyer compressées par MMS. Il a permis de surveiller la partie amont de B3 ainsi que le canal de répartition. Le second appareil a été placé sur l'affût à l'aval du bassin B1 (juillet 2020) pour suivre ce bassin. Il a fonctionné dans les mêmes conditions. Les images non compressées ont été récupérées lors des missions de terrain avant analyse (voir section 3.6.3). L'appareil photo situé à l'entrée de la ZRV a été volé durant le mois de mars 2021 et n'a pas été remplacé. Après le vol, des clichés de la ZRV ont été pris depuis l'affût où il

¹ La qualité des eaux au niveau des trois entrées sont similaires.

était installé lors des campagnes de prélèvements à l'aide d'un appareil photographique numérique (Nikon Coolpix w150).

3.4.5. Données météorologiques

Une station météorologique (WatchDog 2700) a été installée dans l'enceinte de la STEU, au niveau des bassins de traitement (Figure 3-3b). La température, l'humidité de l'air, les précipitations, la force et la direction du vent ainsi que le PAR ont été mesurés et enregistrés toutes les 30 minutes. Les données ont été récupérées lors des campagnes de prélèvements. Le printemps et l'été sont les deux mois les plus chauds et les plus ensoleillés avec une pluviométrie plus faible que pour l'automne et l'hiver (Tableau 3-1).

Tableau 3-1 : Données météorologiques de la zone d'étude en fonction des saisons pour les trois années de suivi. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : température, pluviométrie et PAR (12000) et nombre d'heures de soleil (9).

Saison	Mois	Température moyenne ($^{\circ}\text{C}$) ⁽¹⁾	Somme pluviométrie par an (mm) ⁽¹⁾	Max PAR ($\mu\text{M}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) ⁽¹⁾	Nombre d'heures de soleil ($\text{h}\cdot\text{mois}^{-1}$) ⁽²⁾
Hiver	Janvier, Février, Mars	6,6 \pm 3,5	153	1460	113 \pm 39
Printemps	Avril, Mai, Juin	14,2 \pm 4,8	126	1994	233 \pm 32
Été	Juillet, Août, Septembre	18,7 \pm 3,9	121	1958	224 \pm 32
Automne	Octobre, Novembre, Décembre	9,0 \pm 3,7	159	1197	84 \pm 26

(1) Données de la station météo (STEU)

(2) Données météociel de la station Reims-Prunay : <https://www.meteociel.fr>

3.5. Stratégie d'échantillonnage et suivis *in-situ*

Depuis le début du projet AZHUREV, soixante-dix campagnes ont été effectuées sur le site, dont quarante-trois dans le cadre de la thèse. Chaque campagne est organisée pour réaliser des prélèvements d'eau (bassin, piézomètre) et éventuellement de sédiments, de végétaux et de macroinvertébrés (Annexe 8), récupérer les données des équipements *in-situ* (voir section 3.4), faire des observations de la faune et de la flore et des mesures de hauteur d'eau (piézomètres, bassins) ainsi que réaliser des travaux d'entretien quand cela est jugé nécessaire pour le bon fonctionnement de la ZRV. De plus, des survols avec un drone aérien ont été planifiés pour le suivi de la végétation.

3.5.1. Eau

Deux types d'eau ont été prélevés, les eaux de surface et les eaux souterraines.

3.5.1.1. Eaux de surface

Le matériel utilisé pour l'échantillonnage a été adapté en fonction du point de prélèvement (Tableau 3-2, Figure 3-4, Figure 3-5) et du type d'analyses prévues (Tableau 3-3). La plupart des prélèvements ont été réalisés avec une perche télescopique équipée d'un bécetier de 600 mL puis transférés dans un flacon de 500

mL sauf pour les échantillons au milieu des bassins qui ont été collectés à l'aide d'un drone aquatique (Spyboat®, CT2MC, modèle GOOSE) piloté depuis le bord des bassins grâce à une mallette. Ce drone est équipé d'une pompe péristaltique reliée à un flacon de 500 mL par un tuyau souple équipé d'une crépine pour réaliser les prélèvements ainsi que d'un enregistreur de données GPS et d'une sonde OPTOD pour mesurer et enregistrer toutes les secondes la teneur en oxygène dissous (0 à 20 mg.L⁻¹) et la température de l'eau (-10 à +60 °C).

Tableau 3-2 : Points de prélèvements et matériel d'échantillonnage.

Point de prélèvement	Définition	Matériel d'échantillonnage	Coordonnées GPS (latitude, longitude)	Objectif de ce prélèvement
CA1	Partie amont du canal d'alimentation	Perche télescopique	49.2793, 3.9845	Surveiller les changements de composition de l'eau lors du basculement RUTP et STEU
CA3	Partie aval du canal d'alimentation	Perche télescopique	49.2769, 3.9789	
S _{STEU}	Sortie de la STEU	Perche télescopique	49.2781, 3.9852	
FC _{am}	Fossé Collard en amont de la sortie de l'étang	Perche télescopique	49.2745, 3.9755	Surveiller l'impact de la ZRV sur le Fossé Collard
FC _{av}	Fossé Collard en aval de la sortie de l'étang	Perche télescopique	49.2756, 3.9637	
B1E B2E B3E	Entrée des trois bassins	Perche télescopique	49.2776, 3.9768	Calculer des rendements d'épuration
			49.2773, 3.9776	
			49.2770, 3.9783	
B1S B2S B3S	Sortie des trois bassins	Perche télescopique	49.2762, 3.9726	
			49.2776, 3.9734	
			49.2753, 3.9741	
B1.x, B2.x, B3.x (x = numéro du prélèvement)	Milieu des bassins	Drone aquatique		Observer les gradients de concentrations dans les bassins

Tableau 3-3 : Flacons de prélèvement utilisés en fonction des paramètres étudiés.

Paramètre	Flacon
pH, conductivité, carbone organique et inorganique, azote total, propriétés optiques de la matière organiques, anions, cations, ETM, REE	500 mL (PEHD) Lavé à l'acide nitrique dilué, puis rincé à l'eau ultrapure (UP)
Microbiologie (coliformes fécaux et totaux, antibiorésistance, communauté bactérienne)	500 mL (PEHD) Stérilisé
Produits pharmaceutiques	250 mL (verre)
PFOS	1000 mL (PE)
4-nonylphénols	1000 mL (verre)
DEHP	120 mL (verre)
AMPA	500 mL (PE) Stabilisant : Na ₂ S ₂ O ₃



Légende :

-  Eau de surface
-  Eau souterraine

Figure 3-4 : Points de prélèvements des eaux de surface et des eaux souterraines.



Figure 3-5 : Exemple de points de prélèvements (B1.x) réalisés au milieu de B1 grâce au drone aquatique.

3.5.1.2. Eaux souterraines

Les différents échantillons des eaux souterraines ont été prélevés dans sept piézomètres (P1, P2, P3, P4, P5, P6 et Pvert) situés à proximité de la ZRV (Figure 3-4). Les piézomètres sont des forages non exploités qui permettent d'accéder à la nappe phréatique depuis la surface. Ces prélèvements ont été réalisés pour surveiller l'infiltration potentielle des bassins vers la nappe à l'aide d'un bailer et de flacons de 500 mL. Pour Pvert, compte tenu de son faible diamètre, une seringue équipée d'un tube souple de prélèvement a été utilisée. La pression totale (Pt) au fond des piézomètres a également été enregistrée à chaque campagne à l'aide d'une sonde (Micro-Diver®) pour suivre les variations de hauteur de nappe (h) (sauf pour Pvert) :

$$h = \frac{Pt - Patm}{\rho g}$$

où ρ est la masse volumique de l'eau (1000 kg.m^{-3}), g l'intensité de pesanteur ($9,81 \text{ N.kg}^{-1}$), h la hauteur de la nappe (m) et Pt et $Patm$ correspondent aux pressions totale et atmosphérique mesurées par la sonde (N.m^{-2}).

3.5.2. Sédiment

Les carottes de sédiments (B1.x, B2.x et B3.x ; $x = 1$ à 4) de 2 à 3 cm ont été récoltées dans les bassins à l'aide de tubes en PVC transparent (hauteur : 120 cm, diamètre interne : 3 cm) (Figure 3-6) lors des campagnes de prélèvements R26, R40, R41, R46, R49, R52, R54, R55 et R62. Les sédiments ont été stockés dans des sacs de congélation et conservés à 4°C avant utilisation.

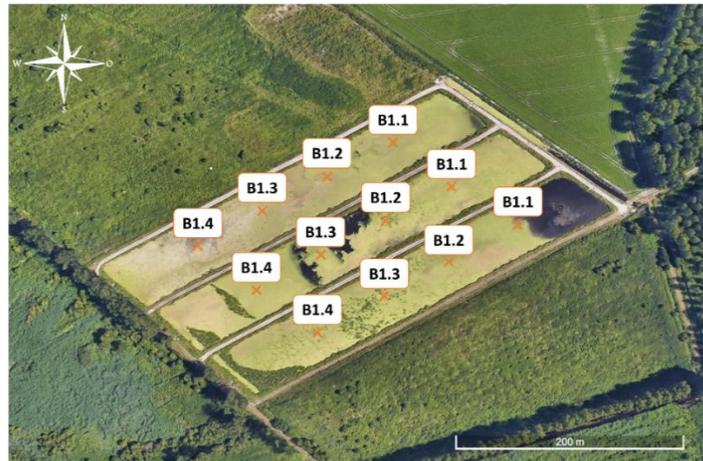


Figure 3-6 : Points de prélèvements des sédiments dans les bassins.

A la sortie de la STEU, des précipités de phosphate de fer étaient visibles. Des prélèvements de sédiments ont été réalisés tout au long du canal de répartition pour étudier la sédimentation de ce précipité (Figure 3-7 et Annexe 9).

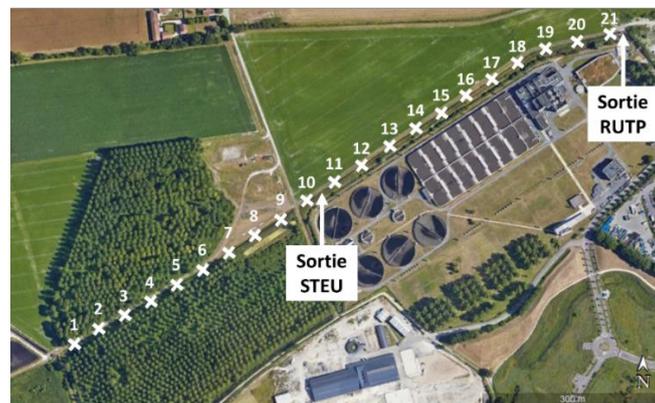


Figure 3-7 : Différents points de prélèvements de sédiments dans le canal d'alimentation.

3.5.3. Végétation

Sur le site, le suivi de la végétation (bassins et berges) a été réalisé de deux manières :

- par vision directe et photographies,
- par télédétection via un drone aérien (Mavik 2 Pro) piloté par deux agents du Laboratoire interdisciplinaire des environnements continentaux (LIEC) (Vincent Dutreuil et Christophe Gauthier) lors de différentes campagnes (Annexe 10).

En plus du suivi *in-situ*, les végétaux des bassins qui étaient présents en plus grande proportion ont été prélevés pour être identifiés et/ou pour être analysés (ETM, azote, carbone, etc.) : *P. australis* (B2 et B3), *Ceratophyllum sp.* (B1, B2 et B3), *Lemna sp.* (B1, B2 et B3), algues (B1, B2 et B3) et microalgues (B3). Seul *P. australis* nécessitait des outils particuliers (pelle, sécateur) pour le prélèvement. La végétation des bassins a été récoltée exclusivement durant le printemps et l'été (Figure 3-8) et stockée à 4 °C dans des sacs de congélation excepté pour les microalgues en suspension dans l'eau qui ont été récoltées dans des flacons plastiques de 500 mL (PEHD).



Figure 3-8 : Points de prélèvements des végétaux (R34, R46, R47, R48, R53, R60, R61, R62 et R64).

3.5.4. Faune aquatique

L'identification des espèces (amphibiens, oiseaux, odonates, etc.) *in-situ* a été réalisée exclusivement par vision directe, écoute des chants et photographies. En outre, lors de la campagne R57 (28 et 29/04/2021), des prélèvements de substrats et de végétaux submergés ont été effectués dans la partie amont (8 prélèvements) et la partie aval (8 prélèvements) de B3 pour identifier et quantifier les macroinvertébrés benthiques et ainsi déterminer l'IBGN (Indice Biologique Global Normalisé) (Figure 3-9) (stage de 3^{ème} année de licence « science de la vie parcours sciences de l'environnement » de Philippine Morlot).

L'IBGN est défini par la norme AFNOR NF T 90-350 (2004). Les prélèvements ont été réalisés grâce à un filet Surber de vide de maille de 0,5 mm par grattage du fond de rivière sur une surface de 0,05 m². Ils ont été passés sur un premier tamis à grosses mailles, pour éliminer les éléments grossiers, sous lequel se trouvait un second tamis à petites mailles (500 µm), pour récupérer les macroinvertébrés. Ils ont été stockés dans des flacons de 500 mL (PEHD) avec de l'alcool à 96 °C à une température de 4 °C avant identification.



Figure 3-9 : Zones de prélèvements des macroinvertébrés (R58).

3.5.5. Hauteur d'eau

La hauteur d'eau a été mesurée au niveau des capteurs de lumière installés dans les trois bassins (Figure 3-3a) à l'aide d'une règle de 90 cm de hauteur graduée tous les 5 cm.

3.6. Analyse d'image

3.6.1. Suivi satellitaire

Un suivi satellitaire global de la ZRV a été possible grâce aux satellites, Sentinel-2, déployés par l'Agence spatiale européenne¹. La résolution des deux satellites Sentinel-2 est de 10 m avec une périodicité de visite de cinq jours. Ils sont équipés de capteurs multispectraux (bandes rouge, verte, bleue ainsi que celle du proche infra-rouge (NIR)) (Tableau 3-4). L'analyse des images a été réalisée avec le logiciel QGIS 3.8.

¹ <https://scihub.copernicus.eu/>

Tableau 3-4 : Caractéristiques des bandes des satellites Sentinel-2.

Bande	Longueur d'onde (nm)
Bleu	492±33
Vert	560±18
Rouge	665±15
NIR	833±52

Un indice de végétation (normalized difference vegetation index, NDVI), a été calculé pour chacun des bassins et pour les zones à phragmites des bassins B2 et B3 (Figure 3-10) :

$$NDVI = \frac{NIR - Rouge}{NIR + Rouge}$$

Le NDVI quantifie la végétation vivante grâce à la différence entre le NIR (que la végétation reflète) et le rouge (que la chlorophylle absorbe pour fournir de l'énergie lors de l'assimilation du CO₂ (cycle de Calvin)). L'indice NDVI est toujours compris entre -1 et +1. Lorsqu'une valeur NDVI est proche de +1, il est fort probable qu'il s'agisse d'une zone à forte densité végétale.

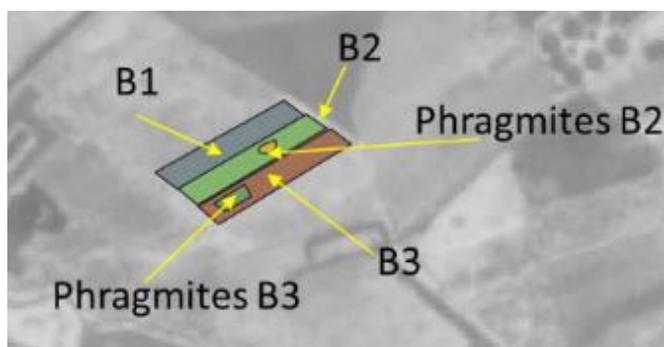


Figure 3-10 : Image du 22/11/2019 avec la trace des bassins et des zones occupées par des phragmites dans B2 et B3.

3.6.2. Traitement des images du drone aérien

Lors du passage du drone aérien, une trentaine de clichés ont été acquis le long de chaque bassin (altitude du drone/surface des bassins : 60 m). Ces clichés ont par la suite été assemblés via un logiciel de retouche d'image (GIMP) pour reformer l'image complète des bassins. Ces images ont été utilisées pour observer les variations de la végétation au cours des saisons.

3.6.3. Traitement des images des appareils photos

L'analyse des images a été effectuée à l'aide du logiciel Visilog 6.9 (Noésis). Les images ont été vérifiées manuellement pour tenir compte du déplacement des appareils en cas de forts vents, de la présence d'individus dans le champ de vision et de gouttes d'eau ou de givre sur l'objectif.

Les images sont en couleur avec trois canaux (rouge, vert et bleu). Le logiciel Visilog permet de séparer les canaux et de les utiliser individuellement. Le rapport vert/bleu permet de traduire le recouvrement global du bassin. Il y a une couverture par la végétation lorsque le niveau de vert est supérieur au niveau de bleu avec un écart supérieur à dix unités. Pour B1, vingt points ont été définis (Figure 3-11). L'état global du bassin pour chaque photographie est donné par la moyenne sur ces vingt points. Une moyenne mobile a ensuite

été calculée sur sept points pour tracer l'évolution au cours du temps de l'état du bassin. Les images de l'appareil situé en amont de B3 n'ont pas été utilisées dans ce document.

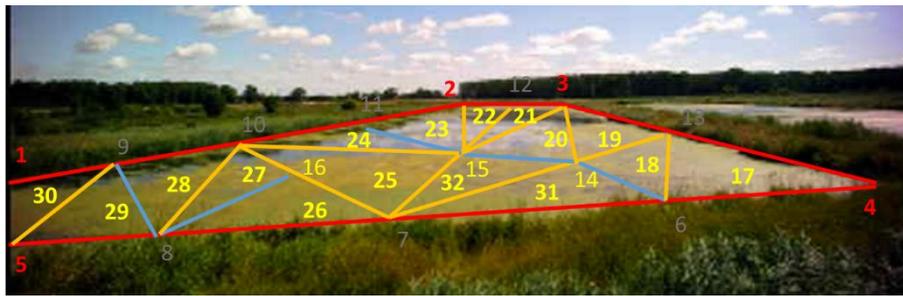


Figure 3-11 : Définition des points de mesure sur B1.

Chapitre 4. Méthodes d'analyses et expérimentales

4.1. Filtration des échantillons d'eau

Les échantillons d'eau (eaux de surface et eaux souterraines) ont été filtrés au laboratoire à 0,45 µm avec des membranes en cellulose régénérée (Phenomenex®) ou à 1 µm avec des membranes en fibre de verre (Whatman™, GF/B) avant les analyses. Le type de membrane a été choisi en fonction du paramètre à mesurer (Tableau 4-1). En plus de la filtration, les échantillons d'eaux destinés à être analysés par spectrométrie d'émission (ICP-OES) ou de masse (IPC-MS) à plasma à couplage inductif, ont été acidifiés avec de l'acide nitrique (HNO₃) à 2 % v/v (Thermo Fisher Scientific, TraceMetal™) ou 1 % v/v (Thermo Fisher Scientific, Optima™).

Tableau 4-1 : Type de filtration en fonction du paramètre étudié.

Paramètre	Filtration
pH	Pas de filtration
Conductivité	Pas de filtration
Coliformes fécaux et totaux (CF et CT)	Pas de filtration
<i>Int11</i> et <i>ADNr 16S</i>	Pas de filtration
Communauté bactérienne	Pas de filtration
Micropolluants organiques	Pas de filtration (prestataire : Eurofins)
NH ₄ ⁺	Filtré à 1 µm
PO ₄ ³⁻	Filtré à 1 µm
Carbone organique (COD) et inorganique dissous (CID) et azote total dissous (total nitrogen, TN)	Filtré à 1 µm
Caractéristiques optiques de la matière organique dissoute	Filtré à 1 µm
Anions (NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ et SO ₄ ²⁻)	Filtré à 0,45 µm
Cations majeurs (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	Filtré à 0,45 µm et acidifié à 2 % HNO ₃ v/v
ETM	Filtré à 0,45 µm et acidifié à 1% HNO ₃ v/v
REE	Filtré à 0,45 µm et acidifié à 1% HNO ₃ v/v

4.2. Analyses des échantillons d'eau

4.2.1. pH et conductivité

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (HACH, HQ40D) et la conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre (Radiometer Analysis, CDM210). Les deux mesures ont été effectuées à température ambiante pour tous les échantillons.

4.2.2. Carbone organique (COD) et inorganique (CID) et azote total (TN)

Les mesures de la teneur en COD et CID et en TN ont été réalisées pour tous les échantillons à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu, TOC-VCSH) équipé d'un module d'analyse pour TN (TNM-1). Comme les échantillons d'eau de la ZRV contiennent une composante en CID importante par rapport au carbone total dissous (CTD), le COD a été mesuré par la méthode du carbone organique non volatile (CONV). De l'acide chlorhydrique (2 N) est ajouté à l'échantillon pour transformer le CID en CO₂. Ensuite l'échantillon est purgé avec de l'air pour éliminer les composés organiques volatiles (COV). Puis l'échantillon est introduit dans une chambre de combustion catalytique (platine) (700 °C) pour permettre l'oxydation complète du COD en CO₂, qui est quantifié par un capteur infrarouge. Cette méthode permet d'éviter des erreurs importantes. La

quantité de COV dans les échantillons provenant de la ZRV est négligeable donc la teneur en COD est égale à la teneur en CONV ($\text{COD} = \text{CONV} + \text{COV}$).

De ce fait, le CID doit être mesuré via une autre méthode, qui consiste simplement en l'ajout d'acide chlorhydrique (2 N) dans l'échantillon et quantification du CO_2 produit via un capteur infrarouge.

La mesure du NT est réalisée en aval de la mesure de COD. Au cours de la combustion de l'échantillon à 700 °C, l'azote est transformé en oxydes d'azote. Ce gaz est ensuite refroidi et déshumidifié avant d'être mélangé à de l'ozone, ce qui se traduit par un phénomène de luminescence analysé par un détecteur ad hoc.

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé à partir de solution d'hydrogénophthalate de potassium, de 0 à 10 mg.L^{-1} pour le CONV, de 0 à 100 mg.L^{-1} pour le CID et de nitrate de potassium, de 0 à 30 mg.L^{-1} pour le TN. Des solutions de contrôle (eau ultrapure (UP)) et de dérive (QC (quality control) à 2,5 mg.L^{-1} pour CONV et à 5 mg.L^{-1} pour TN) ont été placées tous les dix échantillons. La limite de détection (LD) donnée par le fournisseur est de 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour CONV et CID et est de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour TN.

4.2.3. Ammonium (NH_4^+)

L'ammonium a été dosé via la méthode de Nessler grâce à un spectrophotomètre (HACH, DR 2400) pour tous les échantillons. Dans cette méthode, le réactif de Nessler (K_2HgI_4) réagit avec NH_4^+ présent dans l'échantillon pour produire de l'iodure de dimercuriammonium (composé de couleur jaune/orangé). L'intensité de la couleur est directement proportionnelle à la concentration en NH_4^+ . L'ajout d'un agent stabilisant permet de s'affranchir des interférences causées par les ions calcium et magnésium et celui d'un agent dispersant de favoriser la formation de la couleur. La longueur d'onde de mesure est de 425 nm. Une droite d'étalonnage permet de relier l'absorbance à 425 nm à la concentration en NH_4^+ . Les limites de quantification (LQ) (min et max) données par le fournisseur (HACH) sont comprises entre 0,02 et 2,50 mg.L^{-1} . Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (≈ 20 °C).

4.2.4. Anions

Les concentrations en anions (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-}) ont été mesurées par chromatographie ionique liquide (Thermo Fischer Scientific, Dionex™ ICS-6000) pour tous les échantillons. Cette méthode d'analyse consiste en la séparation des ions en solution entre une phase mobile et une phase stationnaire. La phase mobile est une solution de KOH, dont la concentration varie au cours de l'analyse pour former un gradient linéaire (de 18 à 42 mM KOH en 18 min), et la phase stationnaire est une colonne de type échangeur d'ions constitués de copolymères (Thermo Fisher Scientific, IC Dionex™ IonPac™ AS18). Le gradient d'éluant est fourni par un générateur d'éluant (EGC 500 KOH) dont la quantité de KOH produite est proportionnelle au courant appliqué. Un conductimètre thermostaté permet la mesure de la conductivité en fonction du temps en sortie de colonne, conductivité convertie en concentration grâce à une calibration externe. L'appareil est équipé d'un suppresseur qui réduit la conductivité de l'éluant et augmente la conductivité des ions de l'échantillon, ce qui accroît la sensibilité de détection.

Des étalons de 0,5 à 50 mg.L⁻¹ (NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻) et de 1 à 300 mg.L⁻¹ (SO₄²⁻) ont été utilisés pour la calibration grâce à des solutions mères de 1 g.L⁻¹ (TechLab). Des solutions de contrôle de contamination (eau UP) et de dérive (QC à 5 mg.L⁻¹ pour NO₃⁻, 1 mg.L⁻¹ pour NO₂⁻, 1 mg.L⁻¹ pour PO₄³⁻, 50 mg.L⁻¹ pour SO₄²⁻) ont été placées tous les dix échantillons. La LQ est de 0,05 mg.L⁻¹ pour tous les anions.

4.2.5. Orthophosphates (PO₄³⁻)

La quantité de PO₄³⁻ a aussi été déterminée par spectrophotométrie (HACH DR, 2400) à l'aide du kit Phosver3 pour tous les échantillons. La détermination de PO₄³⁻ via cette méthode est basée sur la formation de l'acide phosphomolybdique après ajout de molybdate d'ammonium en condition acide, suivie de la réduction de cet acide par l'acide ascorbique en bleu de molybdène. L'absorbance de ce composé est ensuite mesurée à 880 nm et est proportionnelle à la concentration en PO₄³⁻. La gamme de quantification de cette méthode est comprise entre 0,01 et 2,5 mg.L⁻¹. Cette méthode permet d'analyser des concentrations plus faibles que la chromatographie ionique liquide. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (≈ 20 °C).

4.2.6. Métaux alcalins

Les métaux alcalins (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) ont été analysés par spectroscopie d'émission à plasma à couplage inductif (inductive coupled plasma-optic emission spectroscopy, ICP-OES) (Thermo Fisher Scientific, ICAP 6300 duo) pour tous les échantillons. Lors de l'analyse, l'échantillon est injecté sous forme de fines gouttelettes, grâce à un nébuliseur, dans un plasma d'argon (6000-7000 K) (torche en verre). En absorbant l'énergie du plasma, certains électrons en périphérie des atomes peuvent passer de l'état fondamental à un niveau d'énergie plus élevé (état excité). Lorsque les électrons « retombent » à l'état fondamental, des photons de longueur d'onde spécifique de l'élément concerné sont émis et mesurés par un détecteur optique polychromatique. Ce signal d'émission est directement lié à la concentration de cet élément dans l'échantillon.

Des étalons de 1000 à 20000 µg.L⁻¹ (Mg²⁺ et K⁺) et de 5000 à 30000 µg.L⁻¹ (Ca²⁺ et Na⁺) acidifiés à 2 % v/v avec HNO₃ (TraceMetal, Thermo Fisher Scientific) ont été préparés à partir d'une solution multiélément de 1000 µg.L⁻¹ (SCP Science, PlasmaCal) pour permettre la calibration de l'appareil. Des solutions de contrôle de contamination (eau UP acidifiée (2 % HNO₃ v/v)) et de dérive (QC à 5000 µg.L⁻¹ pour Mg²⁺ et K⁺ et 10000 µg.L⁻¹ pour Ca²⁺ et Na⁺) ont été placées tous les douze échantillons. L'appareil a réalisé trois mesures par échantillon. Les longueurs d'onde permettant l'analyse des cations majeurs ont été sélectionnées pour limiter les interférences (Annexe 11). La visée radiale ainsi que des dilutions ont été préconisés pour certains cations afin d'éviter la saturation du détecteur. Comme les LD et LQ de cet appareil ne sont pas données par le fournisseur, elles ont été estimées (Annexe 12) suivant ces équations (Shrivastava et Gupta, 2011) :

$$LD = 3,3 \times \frac{S_{\text{blanc}}}{a}$$

$$LQ = 10 \times \frac{S_{\text{blanc}}}{a}$$

où S_{blanc} est l'écart-type sur les mesures de dix blancs (eau UP acidifiée (2 % HNO₃ v/v)) et a le coefficient directeur de la courbe de calibration.

4.2.7. Eléments-traces métalliques (ETM) et terres rares (REE)

Les ETM et les REE ont été analysés par spectrométrie de masse à plasma à couplage Inductif (inductive coupled plasma-mass spectroscopy, ICP-MS) (Thermo Fischer Scientific, iCAP Q) pour tous les échantillons. Contrairement à l'ICP-OES, le plasma d'argon (torche en verre) est utilisé pour générer des ions chargés positivement et non des photons : donc l'appareil analyse des isotopes et non des longueurs d'onde. Une fois les ions produits dans le plasma, ils sont dirigés vers le spectromètre de masse à l'aide de deux cônes métalliques (généralement en nickel ou en platine), appelés « sampler » et « skimmer », chacun doté d'un petit orifice (0,6-1,2 mm). Le type de spectromètre de masse utilisé pour ces analyses est le quadripôle. Un quadripôle fonctionne en utilisant à la fois un courant continu (CC) et un courant alternatif (CA) sur deux paires d'électrodes opposées. En sélectionnant le rapport CA/CC optimal sur chaque paire d'électrodes, les ions de même m/z (masse sur charge) peuvent alors passer à travers les tiges jusqu'au détecteur, tandis que les autres sont instables et éjectés du quadripôle. Ce processus de balayage est ensuite répété pour un autre ion à un m/z différent, jusqu'à ce que tous les ions aient été mesurés. Après séparation, les ions sont détectés et quantifiés par un multiplicateur d'électrons. Le signal se traduit en nombre de coups par seconde qui est ensuite converti en concentration grâce à une calibration externe. Une cellule de collision est placée en amont du quadripôle pour diminuer les interférences polyatomiques grâce à de l'hélium. Lorsque la cellule est utilisée, le mode d'analyse est appelé KED (kinetic energy discrimination).

L'appareil a été calibré à l'aide d'étalons (0,5 à 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les ETM et 1 à 5000 ng.L^{-1} pour les REE) acidifiés à 1 % (Thermo Fisher Scientific, Optima) préparés à partir de solutions multiéléments :

- SCP Science, SCP33MS pour les ETM,
- Chemlab, 19E pour les REE.

Une solution contenant du rhodium (Rh) et du rhénium (Re) à 50 ng.L^{-1} a été utilisée comme étalon interne afin de corriger la dérive instrumentale tout au long des analyses. Des solutions de contrôle de contamination (eau UP acidifiée 1% v/v) et de dérive (QC à 5000 et 10000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les ETM et à 5 et 100 ng.L^{-1} pour les REE) ont été placées tous les douze échantillons. L'appareil a réalisé trois mesures par échantillon. Les isotopes des éléments ont été choisis pour minimiser les interférences et maximiser l'intensité de détection (Annexe 13). Des équations de correction ont aussi été appliquées à certains éléments pour diminuer les interférences. Tous les éléments ont été analysés en mode KED. Comme les LD et LQ de cet appareil ne sont pas données par le fournisseur, elles ont été estimées (Annexe 14) suivant les équations de Shrivastava et Gupta (2011) comme pour l'ICP-OES.

Pour compenser l'effet Oddo-Harkins des concentrations absolues des REE, elles ont été normalisées (REE_N) à l'aide d'une référence externe, la Post-Archean Australian Shale (PAAS) :

$$REE_N = \frac{REE}{REE_{PAAS}}$$

avec REE, la concentration mesurée à l'aide de l'ICP-MS ($ng.L^{-1}$) et REE_{PAAS} , la concentration de la référence PAAS ($ng.L^{-1}$) (Tableau 4-2).

Tableau 4-2 : Concentrations en REE dans la référence PAAS (Lipin et McKay, 2018).

Elément	PAAS ($mg.L^{-1}$)
Lanthane (La)	38,2
Cérium (Ce)	79,6
Praséodyme (Pr)	8,83
Néodyme (Nd)	33,9
Samarium (Sm)	5,55
Europium (Eu)	1,08
Gadolinium (Gd)	4,66
Terbium (Tb)	0,774
Dysprosium (Dy)	4,68
Holmium (Ho)	0,991
Erbium (Er)	2,85
Thulium (Tm)	0,405
Ytterbium (Yb)	2,82
Lutécium (Lu)	0,433

Le gadolinium étant en plus grande concentration dans les effluents que les autres REE, les anomalies anthropiques au Gd (Gd/Gd^*) et les concentrations en Gd anthropique (Gd_{anth}) et Gd naturel (Gd^*) correspondantes ont été calculées :

$$\frac{Gd}{Gd^*} = \frac{Gd_N}{0,4 \cdot Nd_N + 0,6 \cdot Dy_N}$$

$$Gd_{anth} = Gd - Gd^*$$

avec Gd, concentration mesurée à l'aide de l'ICP-MS, Gd_N , Nd_N et Dy_N la concentration normalisée en Gd, Nd et Dy. Une anomalie en gadolinium est positive lorsque Gd/Gd^* est supérieur à 1.

4.2.8. Les caractéristiques optiques de la matière organique dissoute (MOD)

4.2.8.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorbance UV-visible ont été collectés pour tous les échantillons avec un spectrophotomètre (Shimadzu, UV-2600) en utilisant une cellule en quartz de 1 cm de trajet. Les spectres ont été balayés de 200 à 600 nm avec un pas de 1 nm. Les absorbances à 250 nm et 365 nm ont été utilisées pour calculer le rapport E2/E3 (Tableau 4-3 et Figure 4-1). La $SUVA_{254}$ (specific ultraviolet absorbance at 254 nm) a été obtenue en divisant l'absorbance à 254 nm (m^{-1}) (A_{254}) par la concentration en COD ($mg.L^{-1}$) d'un

même échantillon. La pente spectrale $S_{275-295}$ (nm^{-1}) a été calculée en utilisant une régression linéaire par transformation logarithmique entre 275 et 295 nm (Helms *et al.*, 2008). Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (≈ 20 °C).

Tableau 4-3 : Indices UV-visible.

Indice	Corrélation	Référence
E2/E3	Négativement corrélé à la masse moléculaire de la MOD	De Haan et De Boer (1987)
SUVA ₂₅₄ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$)	Proportionnelle à la quantité d'aromatique dans la MOD	Weishaar <i>et al.</i> (2003)
Pente spectrale $S_{275-295}$ (nm^{-1})	Négativement corrélée à la masse moléculaire de la MOD	Helms <i>et al.</i> (2008)

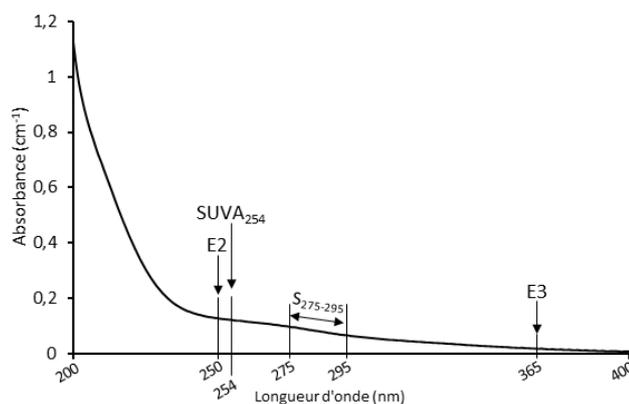


Figure 4-1 : Spectre absorbance type d'entrée de bassin et les absorbances utilisées pour les calculs des indices.

4.2.8.2. Fluorescence synchrone

Les spectres de fluorescence synchrone ont été collectés pour tous les échantillons à l'aide d'un fluorimètre (Hitachi, F-2500). La gamme de longueurs d'onde d'excitation était de 230 à 600 nm avec un décalage constant ($\Delta\lambda = 50$ nm) entre les longueurs d'onde d'excitation et d'émission en utilisant une cellule de quartz de 1 cm de trajet. Cette analyse a permis de caractériser le type de MOD fluorescente dans les échantillons.

Une correction de la diffusion Raman a été appliquée sur les spectres de fluorescence des échantillons en mesurant le pic Raman de l'eau UP (longueur d'onde d'excitation fixe = 350 nm, longueur d'onde d'émission comprise entre 380 et 410 nm) (Lawaetz et Stedmon, 2009) :

$$F_{R\lambda} = \frac{F_{\lambda}}{A_{rp}}$$

où F_{λ} est l'intensité de fluorescence mesurée d'un échantillon à la longueur d'onde d'émission λ en unités arbitraires, A_{rp} est la somme de l'intensité du pic Raman à chaque longueur d'onde et $F_{R\lambda}$ est la fluorescence à la longueur d'onde d'émission λ calibrée en unités Raman. Ensuite, une correction de l'effet de filtre interne, qui est la réabsorption de la lumière fluorescente par un fluorophore, a été appliquée (Lakowicz, 2006) :

$$F_{corr} = F_{R\lambda} \cdot 10^{\left(\frac{A_{ex} + A_{em}}{2}\right)}$$

où A_{ex} et A_{em} sont les valeurs d'absorbance aux longueurs d'onde d'excitation (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em}) et F_{corr} l'intensité de fluorescence corrigée. La déconvolution spectrale a été réalisée en utilisant un logiciel

développé par le laboratoire dans un code Fortran (Assaad *et al.*, 2015). Chaque pic de fluorophore i est représenté par une fonction gaussienne :

$$f_i(\lambda) = a_i \cdot e^{-\frac{(\lambda-b_i)^2}{2c_i^2}}$$

où a_i est la hauteur du pic (c'est-à-dire la pseudoconcentration du fluorophore), b_i est la position du centre du pic, et c_i est la largeur du pic. Ensuite, le pic de fluorescence de l'eau UP a été soustrait de chaque échantillon. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (≈ 20 °C).

4.2.9. Micropolluants organiques

Les échantillons d'eau (B2E et B1S, B2S, B3S) prélevés lors de douze campagnes pour les analyses de micropolluants organiques ont été envoyés au laboratoire Eurofins de Marange-Silvange. Les micropolluants sélectionnés pour les analyses sont composés de soixante-dix produits pharmaceutiques, du PFOS, du DEHP, du 4-nonylphénols et de l'AMPA (Annexe 15). L'analyse des produits pharmaceutiques a été réalisée par le laboratoire Eurofins Omegam à Amsterdam tandis que les autres micropolluants ont été analysés par le laboratoire Eurofins Hydrologie Est à Maxéville. Toutes les concentrations ont été déterminées par chromatographie liquide avec spectrométrie de masse en tandem (HPLC MS/MS). La LQ est propre à chaque composé (Annexe 15)

4.2.10. Coliformes totaux (CT) et fécaux (CF)

Le dénombrement (CF et CT) a été réalisé à l'aide du milieu de culture mFC (membrane faecal coliform) développé par Geldreich *et al.* (1965) pour B2E, B1S, B2S et B3S lors de cinq campagnes. Ce milieu de culture est composé de peptone et d'extrait de levure (sources nutritives), de sels biliaires, pour inhiber la croissance des bactéries à Gram positif, de lactose, fermenté par les coliformes, et d'indicateurs colorés (bleu d'aniline et acide rosolique) ce qui en fait un milieu sélectif pour promouvoir le développement des coliformes au détriment des autres bactéries. Les échantillons ont été filtrés (100 mL) en milieu stérile à l'aide d'un bec électrique (Dutscher) sur des membranes stériles en nitrate de cellulose de 0,45 μm de porosité (Sartorius). Les membranes ont ensuite été placées dans des boîtes de Petri de 55 mm de diamètre contenant le milieu de culture mFC avant d'être incubées à 37 °C pour le dénombrement des CT et à 44 °C pour les CF pendant 24 h. Une gamme de dilutions a été réalisée avant la filtration pour réaliser un bon dénombrement et chaque dilution a été filtrée en triplicat. Après incubation, les colonies bleues, qui correspondent aux coliformes, ont été comptées puis rapportées en UFC.mL⁻¹ en prenant en compte la dilution. Les boîtes de Petri où le nombre d'UFC était inférieur à 30 ou supérieur à 300 n'ont pas été prises en compte pour le calcul d'UFC.mL⁻¹.

4.2.11. Marqueur d'antibiorésistance (*Int1*)

Le marqueur choisi pour les mesures d'antibiorésistance est le gène *int1* qui code pour une intégrase de l'intégrons de classe 1. Cette intégrase participe à l'agrégation de gènes de résistance au sein du génome des bactéries et c'est donc un marqueur global d'antibiorésistance. Pour estimer le nombre de bactéries

antibiorésistantes, les quantités de copies du gène *int11* (bactéries antibiorésistantes) et du gène *ADNr 16S* (bactéries totales) dans les échantillons B2E, B1S, B2S et B3S ont été déterminées par PCR quantitative en temps réel (quantitative polymerase chain reaction, qPCR) pour quatre campagnes.

La PCR est une méthode permettant d'amplifier, ou d'augmenter, la quantité d'une séquence d'ADN spécifique. En général, la séquence d'ADN cible est amplifiée à l'aide d'une solution contenant de l'ADN polymérase, des nucléotides et des amorces complémentaires (forward et reverse) à la séquence d'ADN cible. Lorsque cette solution est chauffée (95 °C), l'ADN double brin se dénature et se sépare en deux brins distincts (dénaturation). Ensuite le mélange est refroidi et les amorces s'allient aux séquences cibles sur les brins d'ADN séparés (hybridation). L'ADN polymérase forme alors un nouveau brin en ajoutant des nucléotides à l'amorce, créant ainsi une copie complémentaire de la séquence d'ADN cible (élongation). Lorsqu'il est répété, ce cycle d'amplification (dénaturation, hybridation et élongation) augmente de manière exponentielle le nombre de séquences d'ADN cibles (amplicons). Si à chaque fin de cycle d'amplification, la quantité d'ADN peut être mesurée alors la PCR est quantitative (qPCR). La quantification peut se faire grâce à un marqueur fluorescent dont l'émission est directement proportionnelle à la quantité d'amplicons produits. Le marqueur utilisé pour ces analyses a été le SYBR Green. Le SYBR Green se lie au sillon mineur de l'ADN double brin (Figure 4-2). Une fois lié, le complexe ADN double brin/SYBR green absorbe la lumière bleue ($\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$) et émet de la lumière verte ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$). Lors de l'étape de dénaturation le complexe est éliminé pour se reformer après l'étape d'élongation. L'intensité de fluorescence est proportionnelle à la quantité d'amplicons double brins produits.

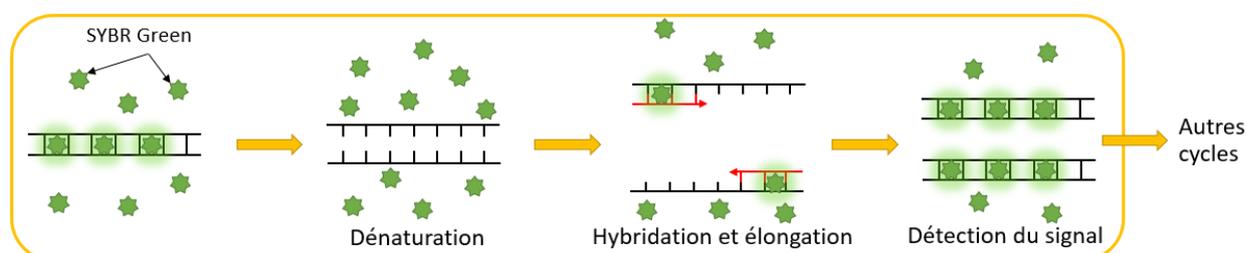


Figure 4-2 : Cycle de qPCR avec le fluorophore SYBR Green.

Avant de réaliser la qPCR, l'ADN bactérien des échantillons a été extrait à l'aide du kit d'extraction DNeasy PowerWater Kit. En amont de l'extraction, chaque échantillon a été filtré (100 mL) à travers des membranes filtrantes en polycarbonate de 0,2 μm de porosité (Nuclepore™, Whatman™) pour retenir les microorganismes. Pour chaque échantillon, les extractions ont été réalisées en triplicat.

La qPCR (StepOnePlus™) a ensuite été utilisée pour quantifier le nombre de copies du gène *ADNr 16S* puis du gène *int11* dans les extraits. Les mix de réactions de PCR ont été menées dans 25 μl de mélange réactionnel contenant 12,5 μl du Master Mix SYBR™ Green (nucléotides, ADN polymérase AmpliTaq et colorant SYBR Green), 1,25 μl de chaque amorce (20 mM) (Tableau 4-4) et 10 μl d'ADN dans une salle blanche sous une hotte après irradiation aux rayons UV pour casser les brins d'ADN/ARN susceptibles de contaminer

l'analyse. Des blancs ont été préparés en substituant l'ADN par de l'eau sans DNase ou RNase pour permettre la détection de cette contamination.

Tableau 4-4 : Amorces pour l'amplification des gènes *ADNr 16S* et *intl1*.

Gène	Amorce (forward)	Amorce (reverse)
<i>ADNr 16S</i>	5'TCCTACGGGAGGCAGCAGT3'	5'ATTACCGCGGCTGCTGG3'
<i>intl1</i>	5'GATCGGTCAATGCGTGT3'	5'GCCTTGATGTTACCCGAGAG3'

Les gammes étalons ont été préparées dans les mêmes conditions (Tableau 4-5) en triplicat avec une solution mère contenant les gènes *intl1* et *ADNr16S*. Afin de générer cette solution mère, les gènes cibles (*intl1* et *ADNr 16S*) portés par un plasmide (pNorm) ont été clonés dans une souche d'*E. coli* (*E. coli DH10B*). Après culture de la souche, extraction, purification (kit : Wizard Plus SV Minipreps Purification System), linéarisation des plasmides avec une enzyme de restriction (*BamH1*) et contrôle de cette linéarisation à l'aide d'un gel d'agarose (1 % agarose m/v) (Annexe 16), la concentration en plasmides a été mesurée et le nombre de copies de plasmides par mL a été calculé (une copie de plasmide = une copie de gène). Le protocole du thermocycleur était composé de quarante-cinq cycles (un cycle correspond à une étape de dénaturation (95 °C pendant 15 s) et une étape d'hybridation/élongation (60 °C pendant 1 min)). L'efficacité de la PCR était comprise entre 85 et 105 %. La quantification du nombre de copies du gène *ADNr 16S* dans les échantillons a permis de calculer l'abondance relative du nombre de copies du gène *intl1*.

Tableau 4-5 : Gammes étalons (*intl1* et *ADNr 16S*) pour la qPCR.

Etalon	Concentration <i>ADNr 16S</i> (plasmide.mL ⁻¹)	Concentration <i>intl1</i> (plasmide.mL ⁻¹)
1	6,25.10 ⁸	1,00.10 ⁸
2	1,56.10 ⁸	1,00.10 ⁷
3	3,91.10 ⁷	1,00.10 ⁶
4	9,77.10 ⁶	1,00.10 ⁵
5	2,44.10 ⁶	1,00.10 ⁴
6	6,10.10 ⁵	1,00.10 ³
7	1,53.10 ⁵	1,00.10 ²

4.2.12. Communauté bactérienne

La méthode la plus connue et utilisée pour identifier les bactéries au sein d'un microbiome est le séquençage du gène *ADNr 16S*. Ce gène code pour la petite sous-unité ribosomique 16S (*ARNr 16S*) et est présent chez toutes les bactéries. Il possède des régions constantes (identiques chez toutes les bactéries) et variables. Les régions variables divergent entre les différents taxons de bactéries. C'est grâce au séquençage de ces régions qu'il sera possible de discriminer et d'identifier les bactéries au sein d'un microbiome. Durant ce travail de recherche, le séquençage de dix-neuf campagnes a été réalisé par le laboratoire Genewiz pour B2E, B1S, B2S et B3S. Ce laboratoire utilise la technologie Illumina (MiSeq™ Series) pour séquencer. Lors du séquençage Illumina trois étapes sont importantes, (i) l'accrochage de la région de l'ADN à séquencer sur une flow cell (lame en verre) à l'aide d'adaptateurs, (ii) l'amplification (même principe que la PCR) de cette région pour obtenir un cluster et (iii) l'hybridation d'une amorce qui sert de point de départ pour le séquençage. Lors du séquençage quand les nucléotides (A, T, C, G) sont incorporés au brin en cours de synthèse par une polymérase elles émettent un signal de fluorescence unique ce qui permet de connaître la séquence de

nucléotides. Pour les échantillons de la ZRV, le séquençage a été réalisé après une double amplification des régions variables V3 et V4 (environ 250 paires de bases) du gène *ADNr 16S* (Figure 4-3). Le nombre de lectures par échantillon après amplification était d'environ 50000. Après le séquençage, les données ont été traitées via le pipeline bio-informatiques d'analyse de données QIIME (quantitative insights into microbial ecology) qui permet des analyses qualitatives et quantitatives de la composition des communautés microbiennes (abondance absolue et relative (phylum, genre, espèce))

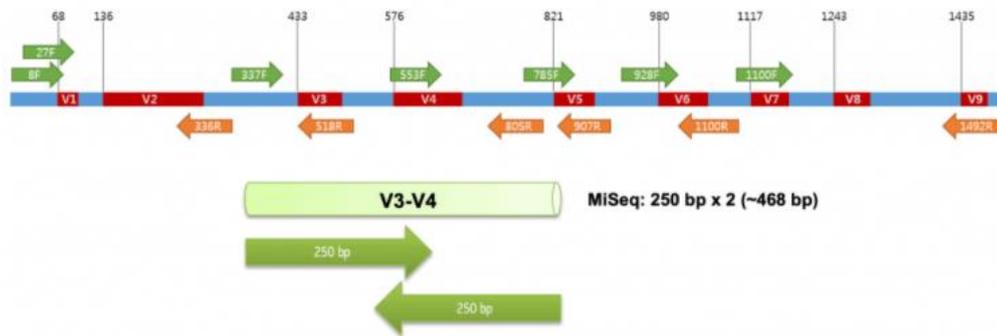


Figure 4-3 : Régions constantes (bleues) et variables (rouges) de l'*ADNr 16S* et la région V3-V4 amplifiée et séquencée (double amplification de 250 pb).

Les indices de Shannon et de Simpson ont été calculés pour chaque échantillon (phyla et genres). Ces indices permettent de déterminer la diversité au sein d'un échantillon :

$$Shannon = - \sum_{i=1}^S \frac{n_i}{N} \cdot \log_2 \left(\frac{n_i}{N} \right)$$

$$Simpson = \sum_{i=1}^S \left(\frac{n_i}{N} \right)^2$$

avec, n_i , le nombre d'individus dénombrés pour un phylum ou un genre présent, N , le nombre total d'individus dénombrés, tout phylum ou genre confondu et S , le nombre total de la liste de phyla ou genres présents. Plus l'indice de Shannon est élevé, plus la diversité est élevée et plus l'indice de Simpson est proche de 1 plus l'échantillon est homogène (un individu est prédominant).

Le Tableau 4-6 est une synthèse de toutes les analyses réalisées sur les échantillons d'eau.

Tableau 4-6 : Appareils et méthodes utilisés pour mesurer les différents paramètres dans les échantillons d'eau.

Paramètre	Filtration	Appareil/méthode	Echantillon	Campagne
pH	Pas de filtration	pH-mètre (HACH HQ40d)	Tous	Toutes
Conductivité	Pas de filtration	Conductimètre (Radiometer Analysis CDM210)	Tous	Toutes
CT et CF	Pas de filtration	Milieu de culture mFC	B2E, B1S, B2S et B3S	R59, R60, R64, R65 et R66
<i>Int11 et ADNr 16S</i>	Pas de filtration	qPCR (StepOnePlus™)	B2E, B1S, B2S et B3S	R26, R27, R31 et R35
Communauté bactérienne	Pas de filtration	Séquençage (Illumina MiSeq™ Series)	B2E, B1S, B2S et B3S	R32, R34, R36, R37, R38, R39, R41, R42, R44, R46, R48, R52, R56, R57, R60, R61, R64, R65, R66
Micropolluants organiques	Filtré à 0,45 µm	HPLC MS/MS	B2E, B1S, B2S et B3S	R35, R37, R39, R41, R44, R45, R46, R47, R49, R51, R53, R56
NH ₄ ⁺	Filtré à 1 µm	Spectrophotomètre (HACH DR 2400) Méthode Nessler	Tous	Toutes
PO ₄ ³⁻	Filtré à 1 µm	Spectrophotomètre (HACH DR 2400) kit Phosver 3	Tous	Toutes
COD, CID et TN	Filtré à 1 µm	COT-mètre (Shimadzu, TOC-VCSH/TNM-1)	Tous	Toutes
Caractéristiques optiques de la MOD	Filtré à 1 µm	Spectrophotomètre (Shimadzu UV-2600) fluorimètre (Hitachi F-2500)	Tous	Toutes
Anions	Filtré à 0,45 µm	Chromatographie ionique liquide (Thermo Fischer Scientific, Dionex iCS 6000)	Tous	Toutes
Cations	Filtré à 0,45 µm et acidifié à 2 % v/v	ICP-OES (Thermo Fischer Scientific, ICAP 6300 duo)	Tous	Toutes
ETM	Filtré à 0,45 µm et acidifié à 1 % v/v	ICP-MS (Thermo Fischer Scientific, iCAP Q)	Tous	Toutes
REE	Filtré à 0,45 µm et acidifié à 1 % v/v	ICP-MS (Thermo Fischer Scientific, iCAP Q)	Tous	Toutes

4.3. Préparation des échantillons de végétaux et de sédiments

Selon le type d'analyse prévue, les échantillons solides (sédiments et végétaux) ont été préparés de différentes manières.

4.3.1. Lavage

Seuls les végétaux ont été nettoyés, avec de l'eau du robinet pour éliminer les éléments grossiers (sédiments, macroinvertébrés) puis avec de l'eau UP sauf pour les microalgues. Comme les organes de *P. australis* se distinguent facilement, ils ont été séparés en quatre parties après l'étape de lavage : les feuilles, les tiges, les panicules, les rhizomes. Pour les racines, il était difficile d'éliminer tout le sol/sédiment qui s'y était accroché, elles n'ont pas été préservées car les résultats d'analyses auraient été biaisés.

4.3.2. Séchage

Selon le paramètre mesuré, deux types de séchage ont été choisis pour les sédiments et les végétaux :

- séchage thermique dans une étuve (Memmert) à 60 °C pendant 48 h,

- séchage non thermique à l'aide d'un lyophilisateur (Christ, Alpha 1-2 LD plus) pendant 48 h (température des échantillons avant lyophilisation : -20 °C ; pression dans l'enceinte durant la lyophilisation : < 6 mbar ; température du condenseur : -55 °C).

La lyophilisation est une technique de séchage qui permet d'éliminer l'eau des échantillons tout en évitant d'altérer les composés sensibles à la chaleur comme les produits pharmaceutiques.

4.3.3. Broyage

Une fois séchés, les végétaux et les sédiments ont été broyés à l'aide d'un moulin à café (Bosch, TSM6A013B).

4.3.4. Minéralisation

Pour analyser la teneur en éléments majeurs et ETM dans les végétaux et les sédiments, une étape de minéralisation a été nécessaire pour dissoudre tous les solides. Cette minéralisation a été réalisée dans des tubes en verre à l'aide d'un four à micro-ondes de type UltraWAVE (Milestone). Entre 0,1 et 0,5 g d'échantillons ont été introduits dans les tubes en verre avec 5 mL d'acide nitrique. Le protocole de minéralisation était différent entre les végétaux et les sédiments (Tableau 4-7). Pour vérifier l'efficacité de la minéralisation, deux matériaux de référence pour les végétaux (NIST, 1575a Pine Needles et NCS, DC73348 Bush Branches et Leaves) et un matériau de référence pour les sédiments (Sigma-Aldrich, Freshwater sediment 3) (Annexe 17) ont été préparés et minéralisés dans les mêmes conditions que les échantillons. Lors de chaque minéralisation, un blanc a été utilisé (5 mL d'acide nitrique). Une fois minéralisé, les échantillons ont été récupérés dans des tubes de 50 mL (Falcon) et complétés à 50 mL avec de l'eau UP, donc la concentration en HNO₃ était de 10 % v/v. Les concentrations mesurées pour les trois matériaux de référence après minéralisation sont similaires à celles données par le fournisseur (Annexe 17).

Tableau 4-7 : Protocoles pour la minéralisation des végétaux et des sédiments.

Protocole	Etape	Temps	Température dans l'enceinte (°C)	Pression dans l'enceinte (bar)
Végétaux	Montée en température	20	230	110
	Palier à température constante	10	230	110
Sédiments	Montée en température	20	250	120
	Palier à température constante	20	250	120

4.3.5. Microalgues

Les échantillons de microalgues ont été prélevés lors de R61 (07/2021) exclusivement pour une identification. Les échantillons ont été filtrés à 1 µm avec des membranes en fibre de verre (Whatman™, GF/B) et le rétentat (microalgues concentrées) a été recueilli avant identification.

4.4. Analyse des échantillons solides

4.4.1. Matière organique

Le pourcentage en matière organique dans les sédiments et les végétaux séchés et broyés a été déterminé par perte au feu. L'échantillon est brûlé à haute température pour oxyder la matière organique en CO₂. Après combustion, il ne reste que la fraction minérale. Les échantillons ont été pesés (environ 1 g) dans des creusets en céramique préalablement rincés à l'eau UP, séchés et pesés seuls. Après pesée, ces creusets ont ensuite été placés dans un four à moufle (Nabertherm, Série LE) et chauffés à 550 °C pendant 2h et de nouveau pesés.

$$MO (\%) = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \times 100$$

où m_1 est la masse du creuset vide, m_2 la masse de l'échantillon et m_3 la masse du creuset avec l'échantillon calciné.

4.4.2. Carbone, azote et soufre

Le carbone, l'azote et le soufre ont été déterminés dans les sédiments et les végétaux séchés et broyés à l'aide d'un analyseur CHNS (Vario, Micro Cube). Le principe de fonctionnement de base de l'appareil repose sur la méthode de Dumas avec combustion de l'échantillon préparé dans une capsule en étain à haute température (≥ 1100 °C), ce qui va transformer le carbone en CO₂, l'azote en N₂/N₂O et le soufre en SO₂. Les produits de combustion sont balayés de la chambre de combustion par un gaz porteur inerte (hélium) et entrent en contact avec du cuivre chauffé pour éliminer l'oxygène non consommé lors de la combustion initiale et réduire les N₂O en N₂. Ensuite les éléments du mélange gazeux portés par l'hélium sont séparés grâce à une colonne de désorption à température programmable avant d'être analysé par un catharomètre, détecteur à conductivité thermique.

Un matériau de référence (2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene (bbot)) a servi de QC (carbone : 72,53 % m/m, azote : 6,51 % m/m et soufre : 7,43 % m/m) pour mesurer la dérive de l'appareil. Les échantillons ont été préparés en triplicat.

4.4.3. Eléments majeurs

Les éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K, P) dans les sédiments et les végétaux minéralisés ont été analysés par ICP-OES (Thermo Fischer Scientific, ICAP 6300 duo). Des étalons de (2000 à 15000 µg.L⁻¹ pour les sédiments et de 1000 à 30000 µg.L⁻¹ pour les végétaux) acidifiés à 10 % v/v avec HNO₃ (Thermo Fisher Scientific, TraceMetal) ont été préparés à partir d'une solution multiélément (SCP Science, PlasmaCal) et monoélément à 1000 µg.L⁻¹ (Techlab, ICP-MS-41W-0.1X-1) pour permettre la calibration de l'appareil. Des solutions de contrôle de contamination (eau UP acidifiée (10 % v/v)) et de déviation (QC à 4000 µg.L⁻¹ pour les sédiments et 20000 µg.L⁻¹ pour les végétaux) ont été placées tous les douze échantillons. L'appareil a réalisé trois mesures par échantillon. Les longueurs d'onde permettant l'analyse des éléments majeurs ont

été sélectionnées pour limiter les interférences (Annexe 11). Les LD et LQ de cet appareil varient selon l'élément analysé (Annexe 12). Après analyse, les concentrations des éléments dans les échantillons ($[X]_{\text{ech}}$ (mg.kg MS^{-1})) ont été calculées :

$$[X]_{\text{ech}} = \frac{v \times [X]_{\text{miné}}}{m}$$

où v est le volume après minéralisation (0,05 L), m est la masse pesée pour la minéralisation (g) et $[X]_{\text{miné}}$ la concentration de l'élément dans le minéralisât ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

4.4.4. ETM

Les ETM ont été analysés par ICP-OES dans les sédiments (Thermo Fischer Scientific, ICAP 6300 duo) et par ICP-MS (Thermo Fischer Scientific, iCAP Q) dans les végétaux minéralisés sauf pour Mn et Fe qui ont été mesurés par ICP-OES.

L'ICP-OES a été calibrée à l'aide d'étalons (10 à $10000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les sédiments et 10 à $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Mn et Fe dans les végétaux) acidifiés à 10% (Thermo Fisher Scientific, Optima) préparés à partir d'une solution multiélément (SCP Science, SCP33MS). Des solutions de contrôle de contamination (eau UP acidifiée à 10%) et de dérive (QC à 50 et $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les sédiments et $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour Mn et Fe dans les végétaux) ont été placées tous les douze échantillons. L'appareil a réalisé trois mesures par échantillon. Les longueurs d'onde permettant l'analyse des éléments majeurs ont été sélectionnées pour limiter les interférences (Annexe 11). Les LD et LQ de cet appareil varient selon l'élément analysé (Annexe 12).

L'ICP-MS a été calibrée à l'aide d'étalons (1 à $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$) acidifiés à 10% (Optima, Thermo Fisher Scientific) préparés à partir d'une solution multiélément (SCP Science, SCP33MS). Des solutions de contrôle de contamination (eau UP acidifiée à 10%) et de dérive (QC à 5 et $200 \mu\text{g.L}^{-1}$) ont été placées tous les douze échantillons. Une solution Rh et Re à 50 ng.L^{-1} a été utilisée comme étalon interne afin de corriger la dérive instrumentale tout au long des analyses. L'appareil a réalisé trois mesures par échantillon. Les longueurs d'onde permettant l'analyse des éléments majeurs ont été sélectionnées pour limiter les interférences (Annexe 13). Les limites de détection et de quantification de cet appareil varient selon l'élément analysé (Annexe 14).

4.4.5. Equivalent IBGN

La détermination de l'IBGN doit se faire dans un cours d'eau. Or une ZRV, d'après la loi pour la reconquête de la biodiversité, de la nature et des paysages (date de promulgation : 08/08/2016), ne peut être considérée comme tel. Donc l'indice sera nommé équivalent IBGN (IBGN_{eq}). Les échantillons de végétaux submergés et de sédiments prélevés dans B3 (voir section 3.5.4) ont été triés sous une loupe binoculaire (grossissement : $\times 10$) (Leica, MZ12). Chaque échantillon a été séparé selon trois catégories : annélides, mollusques et autres invertébrés aquatiques. Les familles de macroinvertébrés aquatiques ont été déterminées à l'aide des clés d'identification proposées par Tachet *et al.* (2010). Les données obtenues ont

permis de déterminer, le groupe faunistique indicateur (GFI) et la classe de variété (CV). Le GFI correspond au taxon¹ le plus sensible retrouvé dans l'échantillon (note de 1 à 9). Le nombre minimal d'individus d'un taxon doit être de 3 ou 10, selon le cas, pour qu'il puisse être considéré comme GFI. La CV renseigne sur la qualité de l'habitat et est déterminée à partir de la richesse taxonomique (nombre de taxons différents). Les valeurs de GFI et de CV sont ensuite reportées sur la grille standard de référence (Tableau 4-8) (Norme AFNOR NF T 90-350 (2004)) pour définir l'état écologique du point de prélèvement.

Tableau 4-8 : Valeur IBGN selon le GFI et la CV (AFNOR NF T90-350, 2004).

Classe de variété (= nombre total de taxons)		>50	45	41	37	33	29	25	21	17	13	10	7	4	1
		49	44	40	36	32	28	24	20	16	12	9	6	3	
Groupes indicateurs															
Chloroperlidae															
Perlidae	9	20	20	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9
Perlodidae															
Taeniopterygidae															
Capniidae															
Brachycentridae	8	20	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8
Odontoceridae															
Philopotamidae															
Leuctridae															
Glossosomatidae															
Beraeidae	7	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7
Goeridae															
Leptophlebiidae															
Nemouridae															
Lepidostomatidae	6	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6
Sericostomatidae															
Ephemeridae															
Hydroptilidae															
Heptageniidae	5	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5
Polymitarcidae															
Potamanthidae															
Leptoceridae															
Polycentropodidae	4	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4
Psychomyiidae															
Rhyacophiliidae															
Limnephiliidae (*)															
Hydropsychidae	3	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3
Ephemerellidae (*)															
Aphelocheiridae															
Baetidae (*)															
Caenidae (*)															
Elmidae (*)	2	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
Gammaridae (*)															
Mollusques															
Chironomidae (*)															
Asellidae (*)	1	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Achètes															
Oligochètes (*)															

(*) Taxons représentés par au moins 10 individus - Les autres par au moins 3 individus.

4.4.6. Identification des végétaux

Pour aider à l'identification des végétaux aquatiques, une loupe binoculaire (grossissement : x10) (Leica, MZ12) (*Ceratophyllum sp.* et *Lemna sp.*) ou un microscope (grossissements : x20, x40, x60, x100) (Zeiss, AX10) (algues et microalgues) connecté à un ordinateur ont été utilisés. Les images ont été sauvegardées par photographie depuis un téléphone portable à travers l'oculaire pour les deux appareils. Des clichés supplémentaires en noir et blanc ont été récupérés pour le microscope depuis l'ordinateur auquel

¹ Le taxon est représenté par la famille lors de la détermination de l'IBGN

il est connecté. Avant observation au microscope, des lames (lame de microscope : 76 x 26 mm (RS FRANCE) ; lamelle de microscope : 22 x 22 mm (Thermo Fischer Scientific)) ont été préparées. Ces végétaux ont été identifiés avec l'aide de Elisabeth Maria Gross du LIEC, de livres (Chrétiennot-Dinet, 1990 ; Laplace, 2014) et d'articles scientifiques.

La préparation des végétaux et sédiments ainsi que les appareils utilisés lors des analyses sont résumés dans le Tableau 4-9

Tableau 4-9 : Préparation des végétaux et sédiments en fonction du paramètre étudié.

Paramètre	Lavage	Séchage	Broyage	Minéralisation	Appareil/méthode
Eléments majeurs	Oui (végétaux)	60 °C pendant 48 h	Oui	Oui	ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, iCAP 6300 duo)
ETM	Oui (végétaux)	60 °C pendant 48 h	Oui	Oui	ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, iCAP Q)
Matière organique	Oui (végétaux)	60 °C pendant 48 h	Oui	Non	Perte au feu (combustion à 550 °C pendant 2h)
C, N, S	Oui (végétaux)	60 °C pendant 48 h	Oui	Non	CHNS/O (Vario, Micro Cube)
IBGN _{eq}		Pas de séchage	Non	Non	Loupe binoculaire (Leica, MZ12)
Identification (végétaux)	Oui (végétaux sauf microalgues)	Pas de séchage	Non	Non	Loupe binoculaire (Leica, MZ12) et microscope (Zeiss, AX10)

4.5. Photolyse de la MOD

Une première expérience de photolyse a été réalisée sur un échantillon d'eau usée traitée, filtré à 1 µm, récupéré en sortie de la STEU (S_{STEU}) avec des cuves en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) de 3,5 mL (Fischer Scientific, Illkirch, France) placées à 10 cm d'une lampe UV-A (T-15 L, Vilber). Cette lampe a été choisie afin d'augmenter la quantité de rayonnement UV-A par rapport à la quantité émise par une lampe solaire. À des intervalles de temps donnés (0, 2, 12, 24 h), des échantillons ont été prélevés, puis transférés dans des cuvettes en quartz et analysés par spectrophotométrie et fluorimétrie (voir section 4.2.8). L'expérience a été réalisée en triplicat. L'irradiation de l'eau UP a été effectuée dans les mêmes conditions.

Une deuxième expérience de photolyse a été réalisée sur l'échantillon B2E, filtré à 1 µm, pour deux campagnes (R40 : février 2020 et R44 : juin 2020) correspondant à deux saisons différentes (hiver et été). Les expériences de photodégradation ont été réalisées dans des cuvettes en PMMA de 3,5 mL, placées à une distance de 10 cm d'une lampe à spectre solaire (JBL Solar Natur, 15 W) pour se placer dans des conditions plus réalistes que la première expérience. À des intervalles de temps donnés (0, 2, 5, 24, 48 h), des spectres de fluorescence synchrone ont été collectés. L'expérience a été réalisée en triplicat. L'irradiation de l'eau UP a été réalisée dans les mêmes conditions.

La cuve en quartz a été préférée à la cuve en PMMA lors des mesures spectrophotométriques car le PMMA absorbe nettement entre 200 et 250 nm contrairement au quartz (Figure 4-4a). En revanche la fluorescence synchrone de l'eau UP est peu modifiée entre le quartz et le PMMA (Figure 4-4b).

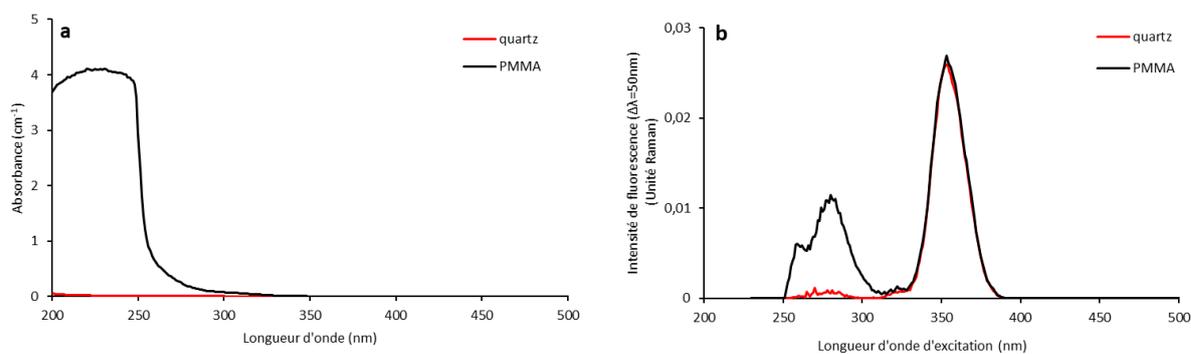


Figure 4-4 : Spectres UV-visible (a) et de fluorescence synchrone (b) de l'eau UP mesurés avec une cuve en quartz ou en PMMA.

4.6. Traitement statistique

Les résultats expérimentaux ont été évalués statistiquement à l'aide du logiciel RStudio version 1.2.1335. La normalité des données a été vérifiée avec le test de Shapiro-Wilk. Comme une grande partie des données ne suivait pas une distribution normale, des tests non paramétriques ont été sollicités. Les comparaisons entre deux échantillons appariés (exemple : entrée et sortie) ont été effectuées à l'aide du test de Wilcoxon. Les comparaisons entre différents échantillons indépendants (exemple : les trois sorties) ont été effectuées via le test de Kruskal-Wallis suivi du test de Dunn. Pour les corrélations entre paramètres, un test de Spearman a été réalisé avec le logiciel Xlstat. Les différences et les corrélations ont été considérées comme significatives lorsque $p < 0,05$.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre 5. La masse d'eau

L'acheminement de l'eau vers la ZRV est gravitaire avec un fossé de répartition pour permettre une équipartition de la masse d'eau entre les trois bassins. Mais la présence de végétaux aquatiques opportunistes pourrait entraîner un déséquilibre des flux entre les bassins avec obstruction des grilles par exemple.

La différence de qualité entre les eaux entrant dans la ZRV (effluents de STEU et RUTP) serait une opportunité pour observer un potentiel brassage dans les bassins et la différence entre les eaux de surface et les eaux souterraines pour détecter une éventuelle infiltration. Cette infiltration pourrait aussi être observée lors du calcul du bilan hydraulique de la ZRV.

5.1. L'eau de surface

5.1.1. Des débits hétérogènes

L'eau des bassins est acheminée et distribuée par écoulement gravitaire via le canal d'alimentation et le fossé de répartition. En théorie, les débits en entrée des bassins doivent être similaires avec équipartition de la masse d'eau et le débit cumulé doit atteindre environ $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (consigne à la sortie de la STEU et des RUTP). Cependant, les débits moyens sont hétérogènes en entrée des trois bassins durant les trois années de suivi (Tableau 5-1) et les bassins peuvent être classés du plus alimenté au moins alimenté : $B1 > B2 > B3$. Le débit moyen cumulé pour les trois bassins a été supérieur en 2021 comparé aux deux années précédentes sans pour autant atteindre $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Tableau 5-1 : Débits moyens et cumulés moyens en entrée des trois bassins pour 2019, 2020 et 2021. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (215), 2020 (365) et 2021 (365). Des lettres différentes pour une même année indiquent une différence entre les bassins ($p < 0,05$).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	B1	B2	B3	Cumulé	B1	B2	B3	Cumulé	B1	B2	B3	Cumulé
Débit moyen ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	48±19 ^a	42±7 ^b	32±12 ^c	136±33	60±19 ^a	49±21 ^b	35±15 ^c	143±35	63±24 ^a	58±23 ^b	46±18 ^c	167±22

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs de débit n'ont pas été prises en compte durant cette période

La présence de végétaux aquatiques (*Ceratophyllum sp.* et *Callitriche sp.*) se développant dans le fossé de répartition et d'alimentation est une cause de l'hétérogénéité des débits. Les deux espèces citées sont des végétaux submergés sans racines avec un ancrage faible dans les sédiments. Ils peuvent se détacher de leur substrat, selon la vitesse d'écoulement, pour venir obstruer les grilles d'entrée des bassins. Ce phénomène a souvent été observé au niveau de la grille de B3, quelquefois pour B2 et jamais pour B1, ce qui expliquerait cette inégalité dans la répartition des débits : si la grille d'un bassin est obstruée alors la masse d'eau qui devait l'alimenter sera répartie vers les deux autres bassins. Pour remédier à ce problème, il a été possible d'intervenir directement et de retirer les végétaux de la grille. Ainsi lors de l'élimination des végétaux au niveau de la grille de B3, le débit a augmenté alors que celui de B1 a chuté (Figure 5-1).

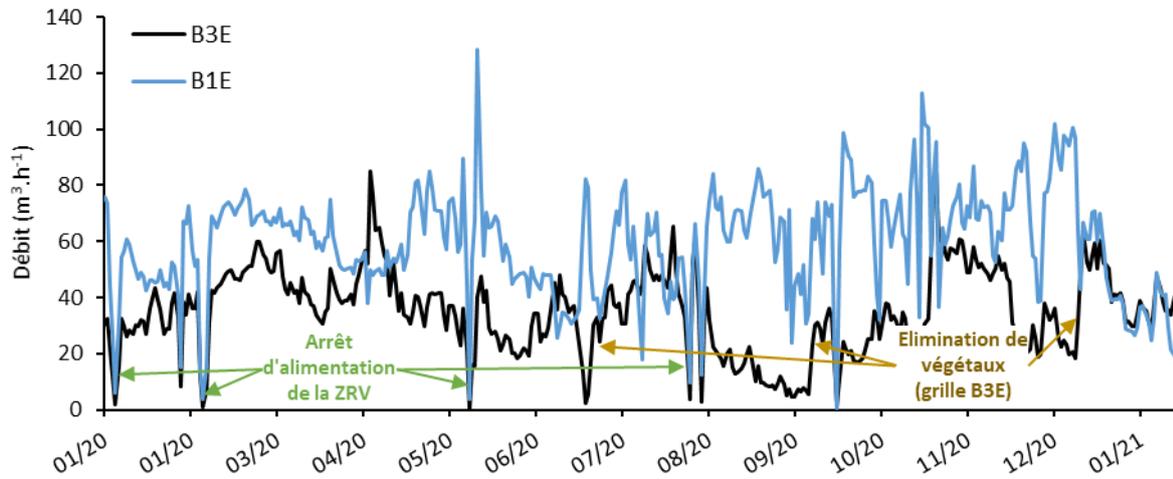


Figure 5-1 : Effet de l'arrêt de l'alimentation de la ZRV et de l'élimination des végétaux de la grille en entrée de B3 sur le débit de B1 et B3.

La raison pour laquelle un bassin est davantage perturbé par les végétaux qu'un autre est son emplacement par rapport au déversement du canal d'alimentation (Figure 5-2). Plus il est éloigné, moins la vitesse d'écoulement est importante et moins les végétaux présents au fond du fossé sont susceptibles de se détacher.

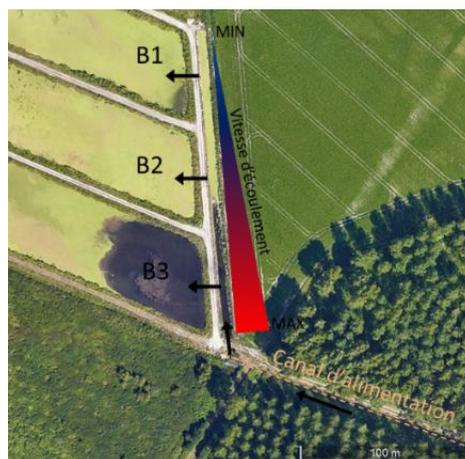


Figure 5-2 : Gradient de vitesse dans le fossé de répartition.

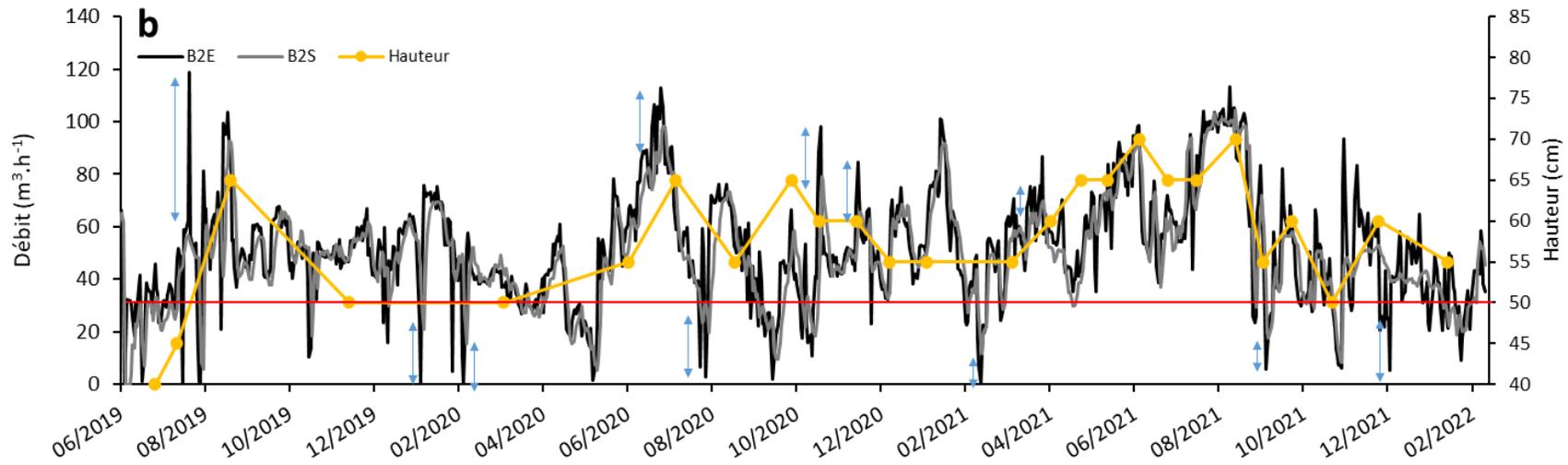
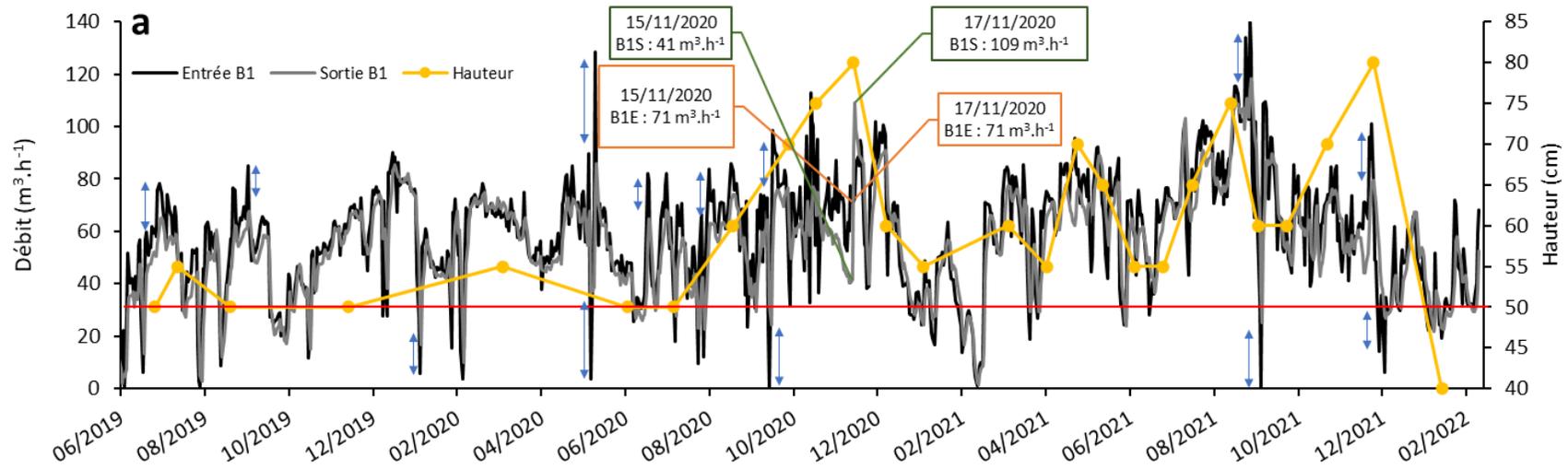
L'obstruction des grilles n'est pas la seule raison qui a entraînée des réductions de débits en entrée. Lorsque la ZRV a été alimentée par la STEU, les dysfonctionnements/maintenances (teneurs en MES trop élevées (> 5 mg.L⁻¹), curages, ...), de celle-ci ont conduit à des arrêts de l'alimentation marqués par une diminution rapide des trois débits en entrée (Figure 5-1).

Par temps de pluie, le basculement de l'alimentation par les effluents de la STEU vers les RUTP a provoqué une augmentation du débit cumulé car la consigne de 250 m³.h⁻¹ n'a été atteinte qu'en cas d'alimentation par les RUTP. Le débit pouvant être délivré par la STEU a été en moyenne de 150±30 m³.h⁻¹. Les bassins ont principalement été alimentés par les eaux usées traitées en 2019 (5 % RUTP), par 85 % en 2020 (15 % RUTP) et 52 % en 2021 (48 % RUTP) : c'est pour cette raison que le débit moyen cumulé est supérieur en 2021 par rapport aux autres années (Tableau 5-1). Les travaux pour la finition de la création

d'un réseau séparatif à Reims ont commencé en juin 2019 et se sont terminés en janvier 2020, mais l'alimentation par les RUTP a ensuite été retardée par la pandémie (octobre 2020). Entre juin 2019 et octobre 2020 la ZRV n'a donc été alimentée que par la STEU. Les débits cumulés moyens en entrée pour 2019 et 2020 auraient dû être supérieurs ou proches de $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (débit délivré par la STEU). Des écarts médians de $22 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en 2019, de $19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en 2020 et de $13 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en 2021 entre le débit provenant de la STEU ou des RUTP et le débit cumulé ont été constatés. Cette différence laisse penser à une infiltration le long du canal d'alimentation, infiltration qui semble avoir diminué en 2021 par rapport aux deux années précédentes.

5.1.2. Les hauteurs d'eau dans les bassins

La hauteur d'eau dans les bassins est aussi un paramètre qui a fluctué. La hauteur d'eau initiale dans la partie amont des bassins était prévue à 50 cm (Annexe 4) et entre juin 2019 et décembre 2021 les mesures réalisées lors des campagnes de prélèvements ont montré des variations entre 40 et 80 cm (moyenne : 60 ± 10 cm) pour B1, 40 et 70 cm (moyenne : 58 ± 8 cm) pour B2 et 45 et 65 cm (moyenne : 54 ± 6 cm) pour B3. La valeur seuil a été dépassée ce qui a provoqué le débordement de B1. Il est difficile de déterminer précisément quelles en ont été les causes de ces variations car le suivi des hauteurs d'eau n'était pas journalier mais ponctuel. Donc d'autres variations ont peut-être existé sans avoir été mises en évidence. Cependant, ces augmentations semblent être liées au débit en entrée car lorsqu'il augmente, la hauteur d'eau augmente aussi et inversement (Figure 5-3). A cause du volume important des bassins, les sorties ne semblent pas répondre simultanément aux nombreuses variations de débit que subissent les entrées. Il y a un délai, ce qui crée ce déséquilibre pendant une courte période. A cela peut s'ajouter les débris de végétaux qui apparaissent lors de la sénescence en automne et qui peuvent s'accumuler sur les grilles en sortie et les obstruer. En novembre 2020, l'augmentation de la hauteur d'eau dans B1 jusqu'à 80 cm en a été un parfait exemple car le 15/11/2020 la différence de débit entre l'entrée et la sortie était de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en faveur de l'entrée et après élimination de ces débris de végétaux, principalement *Ceratophyllum* sp., la différence était de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en faveur de la sortie (Figure 5-3a). Ce phénomène est apparu exclusivement dans B1 à cause du débit élevé dans ce bassin permettant un transport facilité de ces débris et de l'absence de banc de *P. australis* pouvant les retenir. Un dernier point est la présence de végétaux submergés dans les bassins qui pourrait contribuer à augmenter le niveau de l'eau durant leur période de croissance



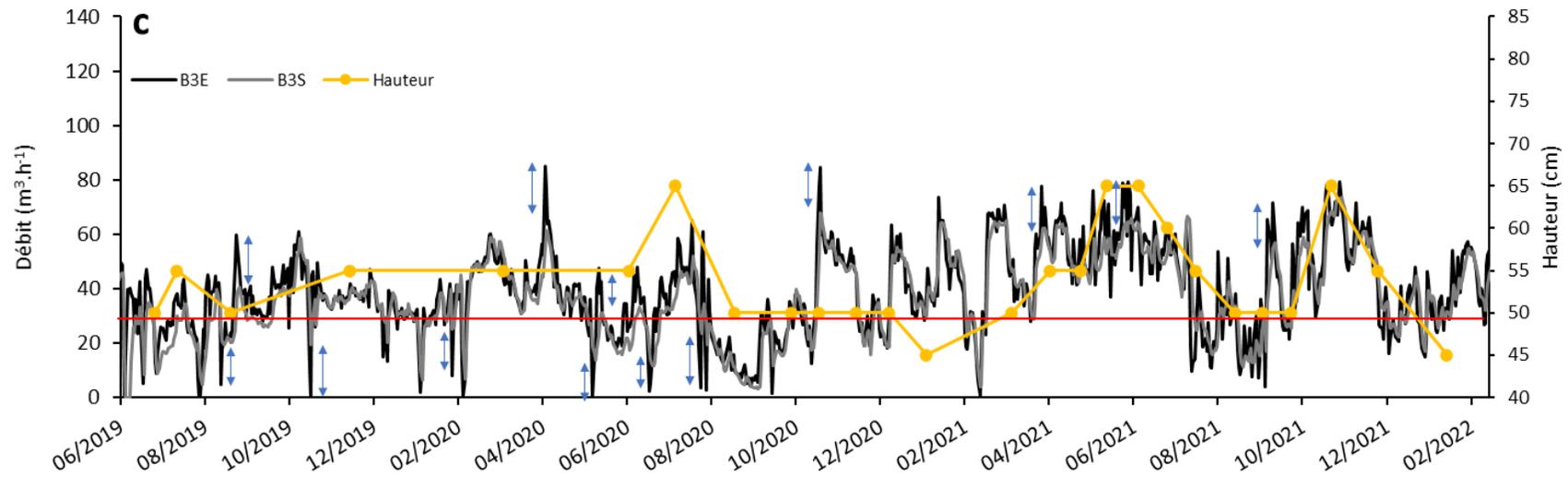


Figure 5-3 : Variations de débits en entrée et en sortie et des hauteurs d'eau dans la partie amont (ligne jaune) de (a) B1, (b) B2 et (c) B3. Double flèche bleue : latence de débit entrée et sortie. Ligne rouge : hauteur initiale (50 cm).

5.1.3. Deux ou trois types d'eau ?

La ZRV peut être alimentée via la STEU par temps sec et via les RUTP lors d'épisodes pluvieux. Pour le suivi de la ZRV, il est primordial de connaître le type d'eau qui l'alimente. Le suivi des débits en sortie des RUTP et de la STEU est un moyen efficace et précis pour connaître le changement d'alimentation (Figure 5-4).

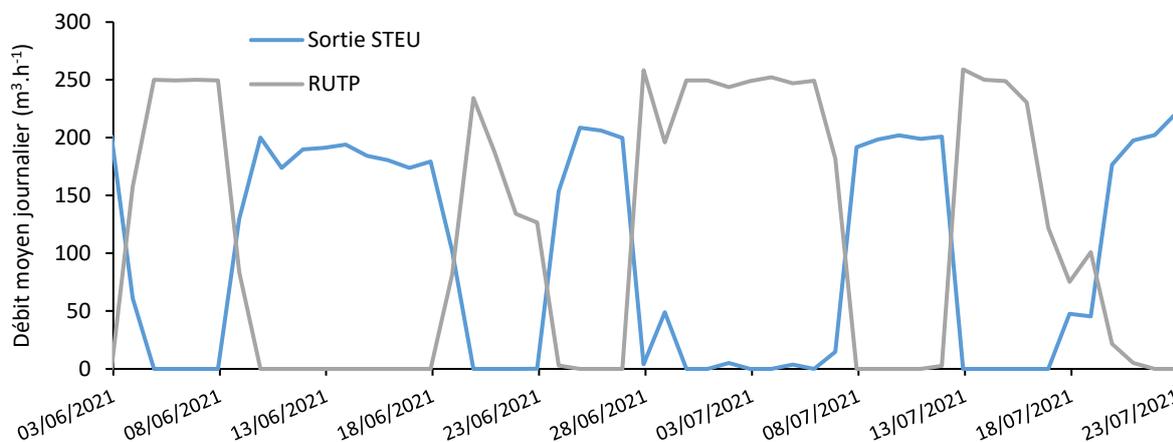


Figure 5-4 : Exemple de débits moyens journaliers en sortie de STEU et RUTP.

La ZRV a été alimentée par 95 % des eaux usées traitées en 2019, par 85 % en 2020, et par 52 % en 2021. Ces différences sont non négligeables pour le fonctionnement de la ZRV. Sur site, les événements pluvieux qui entraînent la modification de l'alimentation de la ZRV sont facilement observables à l'aide du capteur de conductivité placé en entrée de B2 car la conductivité des eaux usées traitées est en moyenne de $1,08 \pm 0,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ alors qu'elle est seulement de $0,24 \pm 0,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour les RUTP (Figure 5-5).

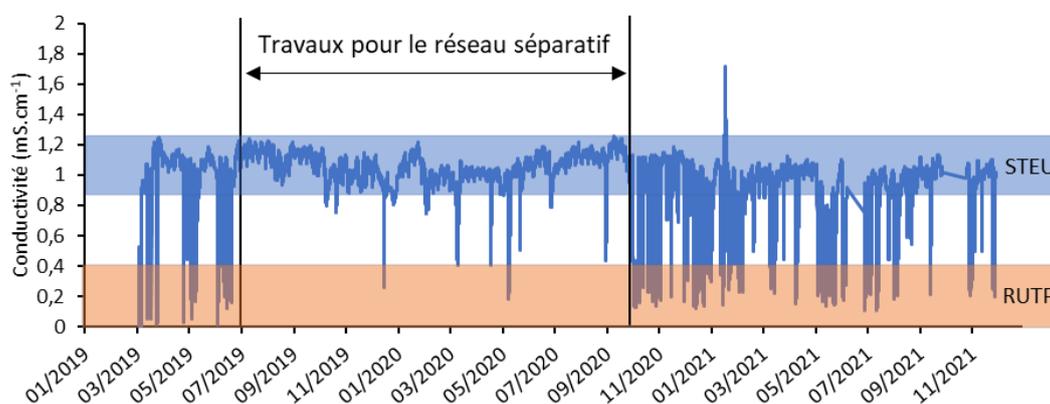


Figure 5-5 : Variations de la conductivité en entrée de B2. Zone bleue : alimentation par la STEU. Zone orange : alimentation par les RUTP.

La deuxième différence entre ces deux eaux est liée aux concentrations en TN et NO_3^{-1} qui sont significativement supérieures dans les RUTP ($5,0 \pm 1,7 \text{ mg N.L}^{-1}$ et $17,0 \pm 9 \text{ mg NO}_3.\text{L}^{-1}$) par rapport aux eaux usées traitées ($2,3 \pm 0,6 \text{ mg N.L}^{-1}$ et $2,3 \pm 1,5 \text{ mg NO}_3.\text{L}^{-1}$). Cet écart vient du fait que les STEU sont tenues de traiter la pollution azotée et que les eaux pluviales se chargent en azote au sein des villes à cause des dépôts atmosphériques (toits et routes) et des engrais azotés utilisés pour divers espaces verts (publics et privés) (Hobbie *et al.*, 2017 ; Hou *et al.*, 2012 ; Ma *et al.*, 2021). La conductivité et la teneur en azote sont de bons discriminants pour ces deux eaux mais des conductivités ($0,99 \pm 0,10 \text{ mS.cm}^{-1}$) et des teneurs en azote

(14,0±3,7 mg N.L⁻¹ et 53,7±14,3 mg NO₃.L⁻¹) élevées ont été enregistrées dans des eaux durant plusieurs campagnes de 2021. Est-ce un mélange des effluents de STEU et des RUTP ou un troisième type d'eau ?

L'hypothèse du mélange est facilement rejetée du fait que les concentrations en TN et NO₃⁻¹ de cette eau sont significativement supérieures à celles des RUTP et eaux usées traitées. Cette troisième eau serait caractéristique d'une eau de nappe s'écoulant dans un aquifère crayeux avec enrichissement en nitrate à cause des activités agricoles (Cao *et al.*, 2018). L'utilisation massive d'engrais azotés, notamment l'ammonitrate, en agriculture entraîne la pollution des sols et des eaux. La dégradation de la qualité des eaux souterraines est sans doute l'une des conséquences les plus répandues et les plus dommageables de l'épandage excessif d'engrais azotés. Il existe une corrélation positive entre le nombre de terres cultivées dans une région donnée et la concentration de nitrates dans les eaux souterraines (Wick *et al.*, 2012). L'agriculture est très présente autour de la ville de Reims. Les teneurs élevées en sulfate et potassium dans cette eau comparée aux eaux pluviales (Tableau 5-2) pourraient donc être causées par l'agriculture avec l'utilisation d'engrais minéraux (chlorure de potassium, sulfate de potassium, sulfate d'ammonium). Pour les concentrations en calcium cela serait lié à la dissolution de la roche mère qui est composée principalement de carbonate de calcium. Cet enrichissement entraîne des concentrations et une conductivité similaires à celles observées dans les eaux usées traitées. Le suivi de la conductivité n'est donc pas suffisant pour différencier ces trois types d'eau et une analyse supplémentaire doit être effectuée, par exemple avec des bandelettes pour le nitrate. Le dernier paramètre qui pourrait être utilisé pour différencier ces eaux et la différence d'anomalie en Gd (Gd/Gd*). Cette anomalie positive est fortement marquée dans les effluents de STEU du fait que le Gd présent dans les eaux usées suite aux analyses médicales par IRM, n'est pas éliminé par ces infrastructures (Lawrence *et al.*, 2006 ; Rabiet *et al.*, 2009 ; Verplanck *et al.*, 2010, 2005).

Tableau 5-2 : Caractéristiques des trois types d'eau qui alimentent la ZRV. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : eaux usées traitées (60), eaux souterraines (15) et eaux de pluie (10). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour un même paramètre sont significativement différentes (p < 0,05).

Paramètre	Eaux usées traitées	Eaux souterraines	Eaux de pluie
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	1,08±0,08 ^a	0,99±0,10 ^a	0,24±0,08 ^b
Azote total (mg N.L ⁻¹)	2,3±0,6 ^a	14,0±3,7 ^c	5,0±1,7 ^b
NH ₄ ⁺ (mg NH ₄ ⁺ .L ⁻¹)	1,5±0,8 ^a	2,2±1,5 ^b	1,6±0,6 ^{ab}
NO ₃ ⁻ (mg NO ₃ ⁻¹ .L ⁻¹)	2,3±1,5 ^a	53,7±14,3 ^c	16,7±9,2 ^b
NO ₂ ⁻ (mg NO ₂ ⁻¹ .L ⁻¹)	0,3±0,2 ^a	2,3±1,4 ^b	0,6±0,3 ^a
PO ₄ ⁻³ (mg PO ₄ ⁻³ .L ⁻¹)	1,4±0,5 ^b	0,6±0,5 ^a	0,7±0,5 ^a
Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	129±9 ^b	127±30 ^b	48±17 ^a
K ⁺ (mg.L ⁻¹)	18,3±1,7 ^c	13,3±2,8 ^b	5,3±1,2 ^a
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	4,7±0,5 ^b	5,7±1,4 ^b	1,8±0,7 ^a
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	56,0±10,3 ^b	98,7±26,2 ^c	29,5±14,0 ^a
Gd _{anth} (ng.L ⁻¹)	727±240 ^b	30±39 ^a	12±1 ^a

Le spectre des REE après normalisation (Figure 5-6) et le calcul d'anomalie en Gd pour les trois eaux montrent une anomalie positive du Gd contrairement aux autres REE. Même si elles possèdent toutes une anomalie positive en Gd, l'intensité est plus marquée pour l'eau en sortie de STEU (Gd/Gd* : 283 à 4543) par rapport aux eaux de pluie (Gd/Gd* : 2 à 39) et souterraines (Gd/Gd* : 6 à 94). Pour les eaux souterraines et les eaux pluviales, cette légère anomalie positive traduit peut-être un mélange avec les eaux usées. Comme

l'anomalie en Gd est présente dans les trois eaux et que les anomalies pour les autres REE sont de faibles intensités, seuls les résultats sur la concentration en Gd seront utilisés

D'ailleurs les concentrations en Gd_{anth} dans les eaux de nappe ($30 \pm 39 \text{ ng.L}^{-1}$) et les eaux de pluie ($12 \pm 1 \text{ ng.L}^{-1}$) sont significativement inférieures à celles retrouvées dans les eaux usées traitées ($727 \pm 240 \text{ ng.L}^{-1}$). Malgré leur différence en nitrates, l'analyse du Gd permet de certifier que les eaux souterraines et les eaux usées traitées sont deux eaux distinctes.

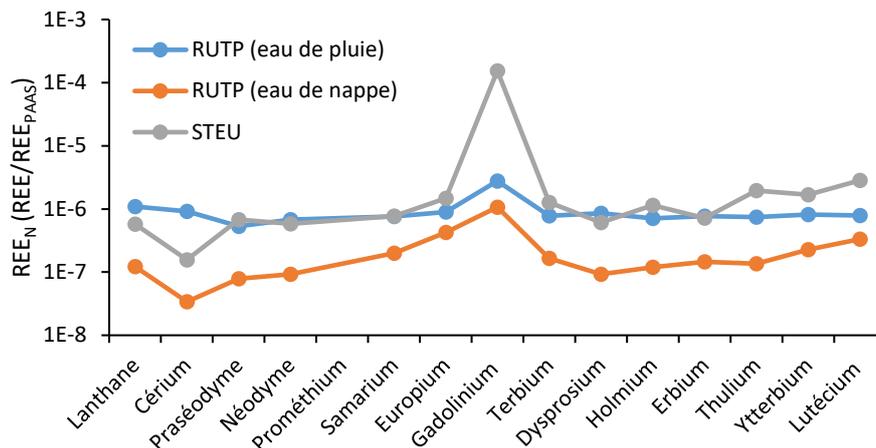


Figure 5-6 : Spectres des REE normalisés pour les trois types d'eau.

Les différences de conductivité entre les eaux usées traitées et les eaux pluviales ont aussi un intérêt pour estimer le temps de séjour hydraulique (TSH) au sein des bassins grâce aux conductivités enregistrées par les capteurs placés en entrée de B2 et en sortie des trois bassins. Lorsqu'il y a une diminution de la conductivité (alimentation par les eaux pluviales) en entrée à un temps t , elle apparaîtra, plus subtilement, en sortie quelques jours plus tard. Le TSH déterminé grâce à la conductivité varie entre 3 et 6 jours pour B1, entre 4 et 7 jours pour B2 et entre 5 et 8 jours pour B3. Cette fluctuation du TSH est induite principalement par les variations de débit, le TSH étant inversement proportionnel au débit. L'utilisation de traceur fluorescent type fluorescéine ou rhodamine pour déterminer le TSH n'a pas été recommandée à cause :

- du débit qui n'est pas constant,
- du volume des bassins qui est non négligeable (quantité de traceur à utiliser importante),
- de la faune présente.

5.1.4. L'écoulement dans les bassins

La force et la direction du vent sont aussi des facteurs pouvant modifier le TSH. L'écoulement de l'eau, de l'entrée à la sortie des bassins, est accéléré lorsque la direction du vent est alignée avec l'écoulement gravitaire et diminué lorsque la direction du vent s'oppose à l'écoulement gravitaire (Moustafa et Wang, 2020). De plus, ces courants opposés génèrent un écoulement à deux couches, la couche supérieure ou de surface qui aura un écoulement coïncidant avec la direction du vent et la couche inférieure qui s'écoulera de l'entrée vers la sortie des bassins. Ce type d'écoulement entraîne un mélange vertical au sein de la colonne

d'eau (Pugliese *et al.*, 2020). Les végétaux émergents réduisent la vitesse du vent ainsi que ses effets (Jin et Ji, 2015). Les végétaux aquatiques opportunistes se développant dans les bassins (voir section 6.2.2) (flottants : lemnacées ; submergés : cératophylles ; submergés et flottants : algues) peuvent aussi être un frein à l'écoulement gravitaire. La végétation submergée provoque une résistance discontinue dans la direction verticale et une variation verticale de la vitesse longitudinale moyenne avec un point d'inflexion (la vitesse est rapide au-dessus et lente à l'intérieur de la végétation) (Huai *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, 2015). Ainsi, une structure en S de la vitesse d'écoulement est produite avec apparition de trois zones, (zone I) une couche non végétalisée, (zone II) une couche à l'interface entre l'eau libre et les végétaux et (zone III) une couche végétale intérieure (Figure 5-7). La couche de cisaillement générée au niveau de la zone II engrange un fort échange turbulent vertical avec la couche de non-végétation (Huai *et al.*, 2019).

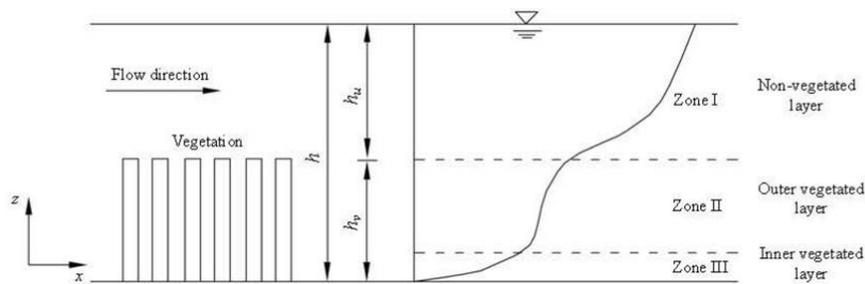


Figure 5-7 : Ecoulement à trois couches (végétaux submergés) (Huai *et al.*, 2019).

Pour les végétaux aquatiques flottants, un profil des vitesses peut aussi être déterminé (Figure 5-8), mais cela laisse supposer que la végétation est immobile (Huai *et al.*, 2012).

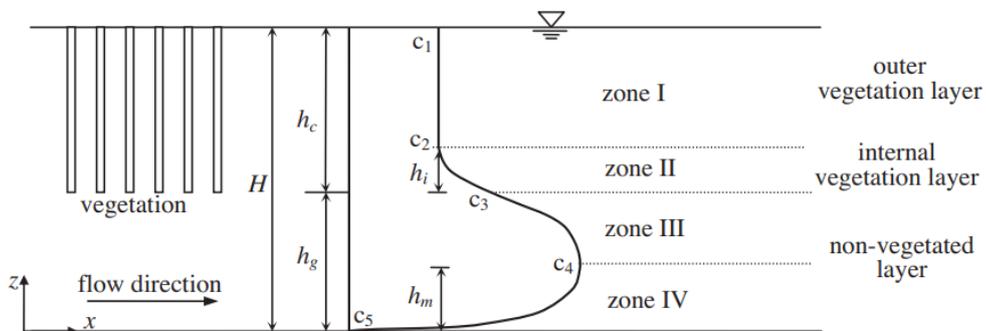


Figure 5-8 : Ecoulement à quatre couches (végétaux flottants immobiles) (Huai *et al.*, 2012).

Les algues sont difficiles à classer dans l'un des deux profils présentés car elles sont à la fois submergées et flottantes. Elles pourraient être représentées par un mélange des deux profils à savoir une diminution homogène de la vitesse d'écoulement sur toute la verticalité et donc un écoulement à une couche.

Le vent devrait être le principal facteur de brassage lorsqu'il n'y a pas de végétaux ou qu'il n'y a que des lemnacées qui ne peuvent être considérées comme immobiles quand le vent est présent. Les directions du vent enregistrées le plus fréquemment par la station météo sont le sud-ouest et l'est avec des vitesses comprises majoritairement entre 1 et 10 km.h⁻¹ avec un maximum à 37 km.h⁻¹ et des rafales entre 5 et 20 km.h⁻¹ avec un maximum à 69 km.h⁻¹ (Figure 5-9).

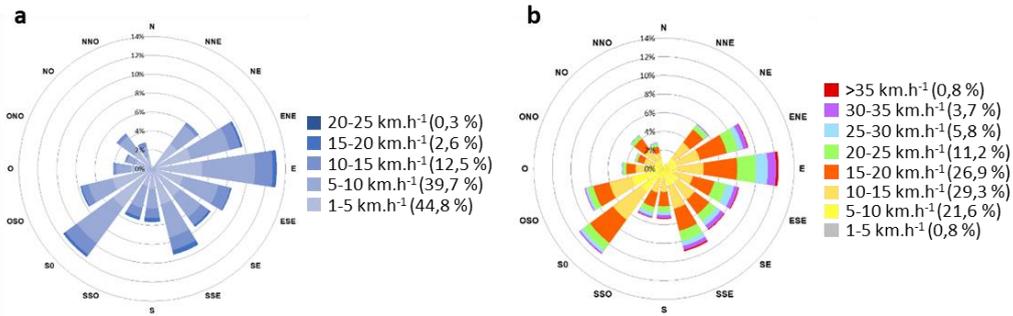


Figure 5-9 : Directions du vent (a) et des rafales (b) enregistrées par la station météo.

D'après les clichés réalisés par l'appareil photographique automatique situé en aval de B1, la direction du vent détermine bien l'emplacement des lemnaées dans le bassin ce qui montre son effet sur le potentiel brassage (Figure 5-10). Mais lorsqu'il y a des algues, qui sont immobiles, les lemnaées sont maintenues donc l'effet du vent est atténué.

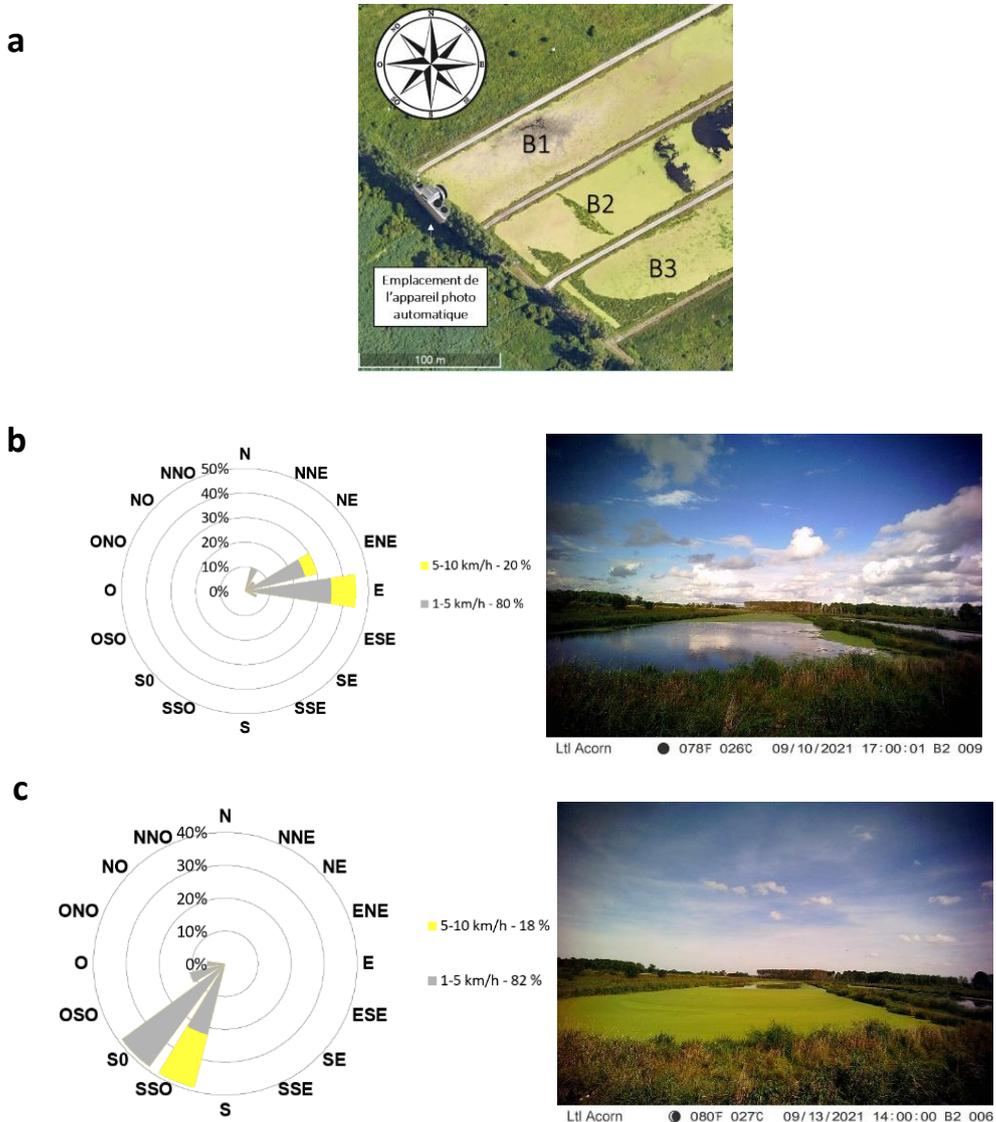


Figure 5-10 : Impact du vent sur les végétaux flottants dans la partie aval de B1. (a) Emplacement de l'appareil photographique (b) vent vers l'est et (c) vent vers l'ouest.

Dans ce manuscrit, il sera supposé que les végétaux submergés n'ont pas d'impact sur l'effet du vent. Pour la ZRV de Reims, selon la présence ou l'absence de végétaux, plusieurs cas pourraient être observés :

- eau libre : écoulement à deux couches (vent)
- lemnaées : écoulement à deux couches (vent) ou à 4 couches (sans vent)
- algues : écoulement à une couche (végétaux submergés et flottants)
- cératophylles. : écoulement à trois couches (végétaux submergés) avec effet du vent
- cératophylles + algues : écoulement à une couche (végétaux submergés et flottants)
- cératophylles + lemnaées : écoulement à trois couches (végétaux submergés) (vent) écoulement à une couche (végétaux submergés et flottants) (sans vent)
- cératophylles + lemnaées + algues : écoulement à une couche (végétaux submergés et flottants)

Avec ou sans végétaux, la vitesse d'écoulement ne devrait jamais être homogène dans la colonne d'eau et des turbulences devraient provoquer un mélange vertical ce qui ne permet pas de considérer la ZRV comme un réacteur à écoulement piston. Les prélèvements réalisés dans les bassins pourraient être utiles pour observer ce potentiel brassage s'il y a eu un changement d'alimentation quelques jours avant la campagne de prélèvements. La conductivité ne semble pas être un bon traceur naturel pour observer le brassage des eaux car elle est équivalente pour les eaux souterraines et les eaux usées traitées. Le nitrate n'est pas non plus un bon indicateur car il est facilement transformé par divers processus (dénitrification, absorption par les végétaux). En revanche, le gadolinium est un traceur optimal car il ne subit aucune modification lors de son passage à travers les bassins (voir section 9.1.2). Après changement du type d'alimentation, des gradients de concentration de Gd sont observés dans les bassins pour les campagnes R55 (mars), R61 (juillet), et R62 (août) ce qui atteste d'un mélange au sein de la colonne d'eau en présence (R61 et R62) ou en absence de végétaux (R55) (Figure 5-11).

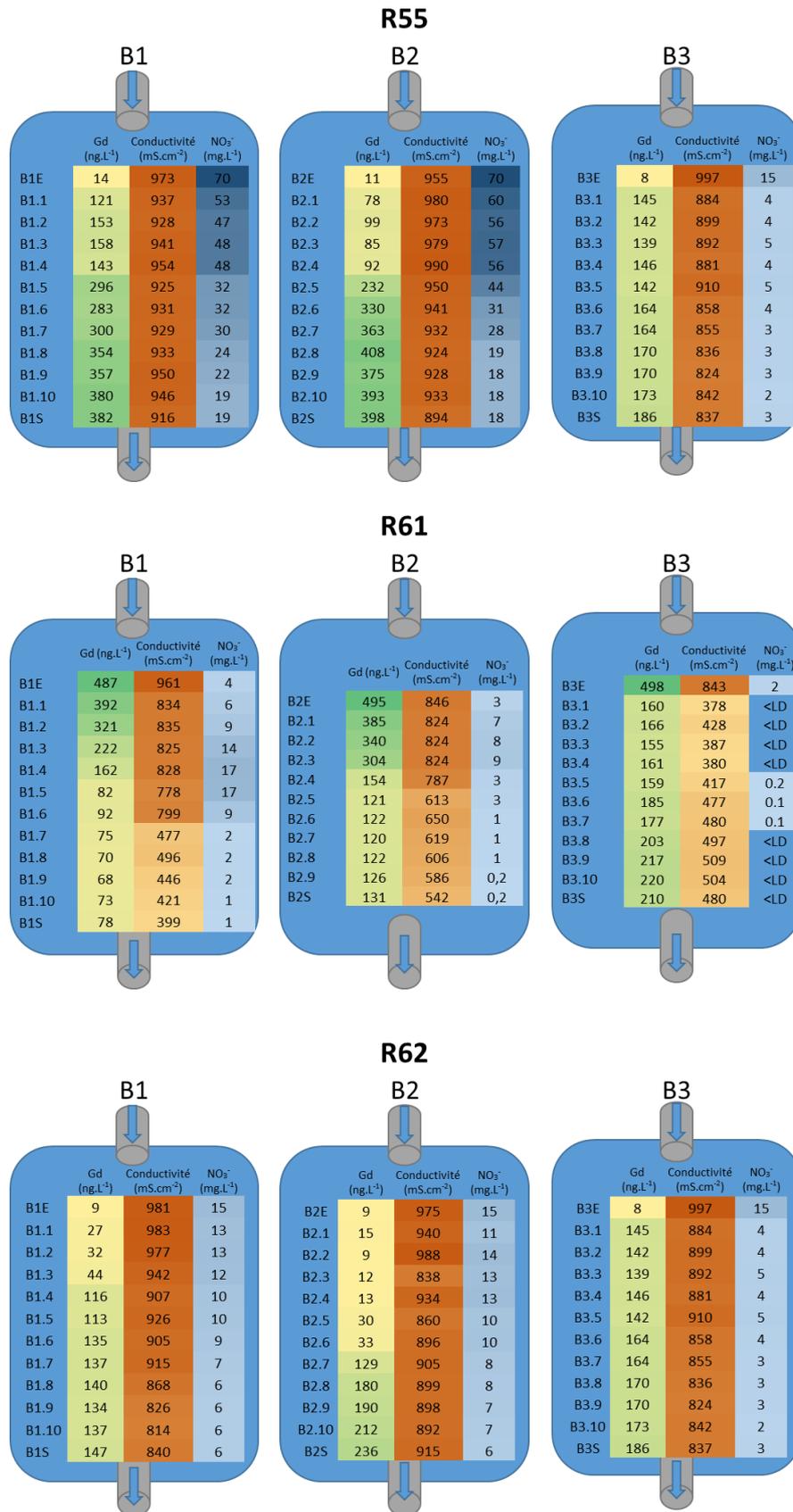


Figure 5-11 : Gradients de Gd, de conductivité et de nitrates dans les trois bassins pour R55, R61 et R62.

5.2. Les eaux souterraines

La hauteur de la nappe d'eau a été surveillée à l'aide des piézomètres installés dans la zone de la ZRV sauf pour le P5 dont le repère altimétrique donné par le Nivellement général de la France n'était pas connu et le Pvert qui ne permettait pas le passage de la sonde de pression. La hauteur de la nappe d'eau a fluctué pour tous les piézomètres sauf pour le P2. Cette fluctuation est induite par les précipitations, avec une augmentation de la hauteur d'eau lorsque le cumul des précipitations augmente et inversement lorsqu'il stagne (Figure 5-12).

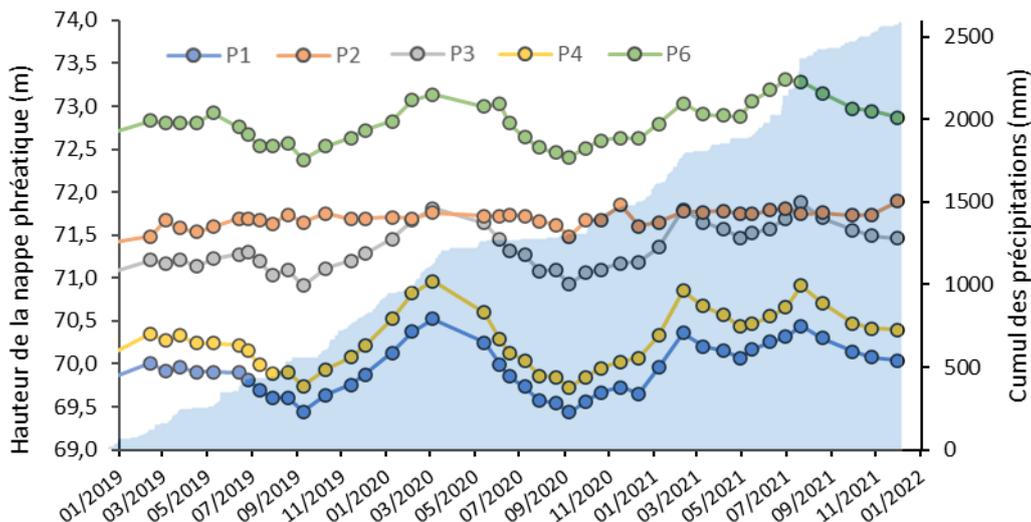


Figure 5-12 : Fluctuation de la nappe mesurée au niveau du P1, P2, P3, P4 et P6 et cumul des précipitations depuis janvier 2019.

Comme les précipitations ne sont pas équiréparties, la hauteur de nappe n'a pas varié de la même façon d'une année à l'autre. Par exemple en 2020, un seul épisode pluvieux a contribué à une hausse de la nappe avec un maximum en mars alors qu'il y en a eu deux importants en 2021 (février et juillet). L'absence de la fluctuation de la nappe au niveau du P2 est causée par une liaison avec le fossé de collecte en sortie des bassins qui dicterait le niveau de la nappe. Le Gd peut aussi être utilisé en tant que traceur pour renseigner sur une potentielle infiltration d'eau vers la nappe (Brünjes *et al.*, 2016 ; Kulaksız et Bau, 2011) car le Gd complexé n'est pas affecté par les conditions biologiques ou chimiques réductrices, et montre un comportement très stable et très mobile (Menahem *et al.*, 2016). P1, P2 et Pvert ont les teneurs moyennes les plus importantes en Gd_{anth} qui sont respectivement de $298 \pm 196 \text{ ng.L}^{-1}$, de $578 \pm 195 \text{ ng.L}^{-1}$ et de $92 \pm 26 \text{ ng.L}^{-1}$. Les autres piézomètres affichent quant à eux des valeurs plus faibles : $9 \pm 4 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le P3, $4 \pm 3 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le P4, de $2 \pm 1 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le P5 et de $12 \pm 3 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le P6 et sont donc moins soumis à des infiltrations d'eaux anthropisées. D'après les teneurs en Gd_{anth} élevées au niveau du P2, la nappe est sûrement connectée au fossé de collecte mais de possibles infiltrations à partir des bassins ne sont pas à écarter. Pour le P1, l'enrichissement en Gd_{anth} peut provenir de l'infiltration du canal d'alimentation. Les concentrations en Gd_{anth} dans le P1 et le canal d'alimentation suivent la même tendance (Figure 5-13). La diminution du Gd au cours des trois années dans le P1 peut être due à trois phénomènes : (i) réduction des infiltrations dans le canal d'alimentation, (ii) augmentation de la part des eaux acheminées vers la ZRV qui sont pauvres en Gd et (iii)

un effet du premier confinement avec une diminution du Gd en entrée de la STEU lors de cet épisode. L'infiltration à partir du fossé Collard et des bassins pourrait être la cause des teneurs élevées en Gd dans le Pvert.

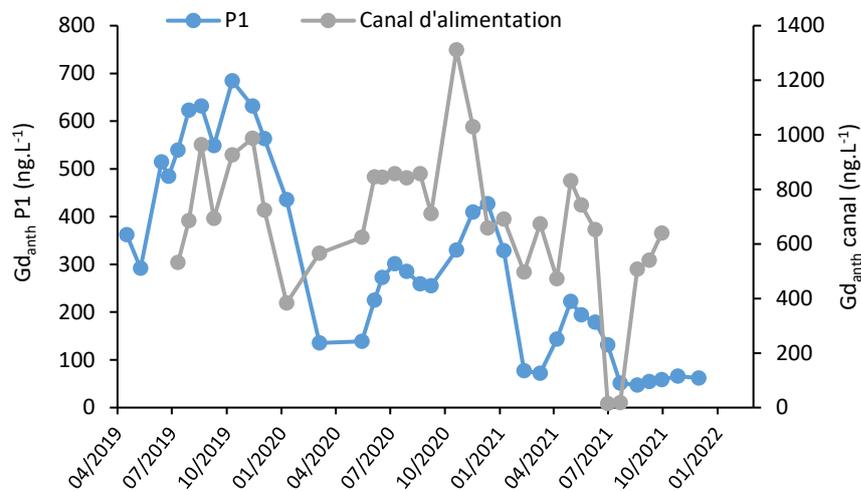


Figure 5-13 : Suivi du Gd dans le P1 et le canal d'alimentation.

5.3. Le bilan hydraulique

Pour calculer le bilan hydraulique annuel de chaque bassin, les volumes d'eau entrants et sortants, l'ETP et la quantité de pluie directe que reçoit le bassin sont les paramètres à prendre en compte :

$$Bilan\ annuel = V_{entrant} + pluviométrie + accumulation - V_{sortant} - ETP - infiltration$$

Les volumes d'eau entrants et sortants sont déterminés avec les débits journaliers. L'ETP locale pourrait se déterminer avec la formule de Thornwaite à partir du suivi de la hauteur d'eau dans le bassin étanche et la quantité d'eau apportée par la pluie avec la pluviométrie journalière et la surface des bassins. Le bassin étanche étant recouvert de lemnaées durant les trois années, le calcul de l'ETP, bien que réalisé, est sujet à caution. L'accumulation ainsi que l'infiltration sont considérées comme nulles, donc la formule du bilan annuel est :

$$Bilan\ annuel = V_{entrant} + pluviométrie - V_{sortant}$$

Pour les trois années, le bilan est positif de plus de 20000 m³ pour chaque bassin (Tableau 5-3) et le pourcentage de perte s'élève entre 5 et 14 %. Les pertes diminuent en fonction des années. Elles sont liées à l'évapotranspiration mais aussi à l'infiltration des bassins vers la nappe souterraine, qui n'ont pas été étanchéifiés à l'aide d'une géomembrane mais seulement par compaction de la graveluche. Les infiltrations des bassins qui avaient été estimées par le bureau d'étude, SINBIO, après compaction de la graveluche étaient de 4,3 % du débit d'alimentation. La diminution des pertes entre 2019 et 2021 est peut-être liée à l'accumulation de sédiments dans les bassins, qui favorise un auto-colmatage.

Tableau 5-3 : Bilans hydrauliques de 2019, 2020 et 2021 pour les trois bassins.

2019	B1	B2	B3	2020	B1	B2	B3
Volume entrant (m ³)	314503	317870	241683	Volume entrant (m ³)	524620	425934	303088
Volume sortant (m ³)	292234	299454	218958	Volume sortant (m ³)	491057	406929	284532
Pluviométrie (m ³)	10466	10635	10860	Pluviométrie (m ³)	10284	10450	10671
Bilan annuel (m³)	31923	28238	32773	Bilan annuel (m³)	43847	29455	29226
Perte annuelle (%)	10	9	14	Perte annuelle (%)	8	7	10

2021	B1	B2	B3
Volume entrant (m ³)	611046	553842	452437
Volume sortant (m ³)	586599	541496	440780
Pluviométrie (m ³)	12555	12758	13028
Bilan annuel (m³)	37002	25104	24685
Perte annuelle (%)	6	5	5

Conclusion du chapitre

L'apparition des végétaux dans le fossé de répartition a entraîné une hétérogénéité des débits entre les trois bassins. La dynamique de cette masse d'eau traversant les bassins ne correspond pas à un écoulement piston car le vent et la végétation aquatique opportuniste vont entraîner un brassage. Ce brassage est visible avec les mesures en Gd, qui est un bon traceur, dans les bassins lorsqu'il y a un changement d'alimentation (STEU/RUTP). De plus, ce traceur d'origine anthropique a permis de déceler des infiltrations du canal d'alimentation et des bassins grâce aux prélèvements dans les piézomètres. Ces infiltrations dans les bassins ont été confirmées lors du calcul du bilan hydraulique ; la pollution de la nappe souterraine n'a pas été évitée malgré le compactage de la graveluche lors de la conception des bassins. Si d'autres bassins devaient être installés pour agrandir la ZRV et si l'infiltration vers la nappe est jugée préoccupante, l'utilisation de géomembrane est à envisager.

Chapitre 6. Une grande variété de végétaux

La ZRV peut être découpée en trois zones :

- milieu inondé : dans les bassins,
- milieu humide : en bas des berges,
- milieu sec : en haut des berges.

Ces trois milieux vont sélectionner les espèces végétales en fonction de leur besoin en eau ; les végétaux aquatiques dans les bassins et les végétaux terrestres en haut des berges. Les végétaux présents sur les berges sont peu utiles pour le traitement des eaux circulant dans la ZRV mais jouent un rôle pour la biodiversité du site.

6.1. Les berges de la ZRV

Depuis l'implantation des végétaux sur les berges en 2017, plusieurs années se sont écoulées et la flore a évolué (Tableau 6-1 et Annexe 18). Les végétaux peuvent être classés selon la clé de Reed (1988) qui permet de définir les espèces indicatrices de zones humides. Les végétaux plantés sont tous des indicateurs d'un milieu humide et des espèces déterminantes de la ZNIEFF Vallée de la Vesle de Livry-Louvercy à Courlandon. Les espèces déterminantes sont représentatives d'un habitat naturel ou d'un écosystème particulier. Le recensement de ces végétaux a été réalisé en 2020 et 2021. Parmi ces végétaux, *Alisma plantago-aquatica*, *Lychnis flos-cuculi* et *Lysimachia vulgaris* n'étaient plus présents sur les berges en 2020 et *Mentha aquatica* en 2021. La difficulté d'adaptation à leur nouveau milieu, la compétition avec d'autres végétaux (nutriments, lumière) (Craine et Dybzinski, 2013), la libération de composés volatils par les autres végétaux (Effah *et al.*, 2019 ; Kegge et Pierik, 2010), la baisse du niveau d'eau de février 2019 à mai 2019, la fluctuation de la hauteur d'eau (phase de submersion et d'émersion) qui entraîne des variations extrêmes de lumière (photosynthèse) et d'oxygène (respiration) (Colmer *et al.*, 2013 ; Sasidharan *et al.*, 2018 ; Voeselek *et al.*, 2016) et le régime alimentaire de la faune présente sur le site pourraient être les causes de cette disparition.

En revanche, les nouvelles espèces qui se sont développées ne sont pas indicatrices de milieu humide sauf *Eupatorium cannabinum* et certaines sont des espèces déterminantes (ZNIEFF). Selon la liste rouge de l'UICN¹ (Union Internationale pour la Conservation de la Nature), ces espèces ne sont pas menacées. Entre 2017 et 2021, la diversité des espèces présentes sur les berges a augmenté de 11 à 18.

Ces végétaux ne semblent pas très utiles au sein de la ZRV mais ils ont un intérêt écologique majeur pour le monde des insectes et surtout des pollinisateurs. Les insectes pollinisateurs tels que les abeilles, les guêpes, les mouches et les papillons sont essentiels à la reproduction des plantes, à la sécurité alimentaire et à la santé des êtres humains, ainsi qu'aux fonctions des écosystèmes (Kearns *et al.*, 1998 ; Vanbergen et

¹La liste rouge de l'UICN, créée en 1964, est l'inventaire le plus complet au monde de l'état de conservation global des espèces biologiques. Les espèces sont classées en neuf groupes spécifiés par des critères tels que le taux de déclin, la taille de la population, l'aire de répartition géographique et le degré de fragmentation de la population.

Initiative, 2013). Des études montrent des déclinés récents des pollinisateurs et des plantes qui en dépendent à l'échelle mondiale (Goulson *et al.*, 2015 ; Potts *et al.*, 2010). La fragmentation des habitats naturels en raison de l'urbanisation, l'utilisation de produits chimiques et le manque de ressources florales sont considérés comme des facteurs contribuant à leur déclin (Goulson *et al.*, 2015 ; Vanbergen et Initiative, 2013). La diversité des insectes pollinisateurs qui dépendent des plantes pour différentes étapes de leur développement est souvent liée à une grande diversité de plantes (Goulson *et al.*, 2015 ; Potts *et al.*, 2010). Par conséquent, les programmes de plantation de fleurs sont une stratégie importante pour récupérer la fonction de pollinisation dans les zones agricoles (Pywell *et al.*, 2005) et urbaines (Blackmore et Goulson, 2014). L'hétérogénéité des espèces végétales sur les berges de la ZRV est une opportunité pour ces insectes pollinisateurs (voir section 11.1). Les berges de la ZRV ont évolué entre 2017 et 2021 d'un point de vue végétal avec une diversité grandissante mais moins dépendante du milieu humide.

Tableau 6-1 : Listes des végétaux présents sur les berges des bassins.

Nom latin	Nom français	Liste rouge (1)	ZNIEFF (2)	Habitat (3)	Indicateur de zone humide (3)	Planté en 2017	Présence en 2020	Présence en 2021
<i>Achillea filipendulina</i>	Achillée à feuilles de fougère		Non	FACU -	Non	Non	Oui	Oui
<i>Achillea millefolium</i>	Achillée millefeuille	LC	Non	FACU -	Non	Non	Oui	Oui
<i>Arctium sp.</i>	Bardane				Non	Non	Oui	Oui
<i>Carex acutiformis</i>	Laïche des marais	LC	Oui	OBL	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Carex riparia</i>	Laïche des rives	LC	Oui	OBL	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Cirsium arvens</i>	Cirse des champs		Non	FACU -	Non	Non	Oui	Oui
<i>Cirsium oleraceum</i>	Cirse maraîcher		Oui		Non	Non	Oui	Oui
<i>Epilobium hirsutum</i>	Épilobe hirsute	LC	Oui	FACW	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Eupatorium cannabinum</i>	Eupatoire à feuilles de chanvre		Oui	FAC	Oui	Non	Oui	Oui
<i>Filipendula ulmaria</i>	Reine-des-prés	LC	Oui	FACW	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Heracleum sphondylium</i>	Berce commune		Non		Non	Non	Oui	Non
<i>Humulus lupulus</i>	Houblon	LC	Oui		Non	Non	Oui	Non
<i>Hypericum maculatum</i>	Millepertuis tacheté	LC	Oui	FAC-	Non	Non	Oui	Oui
<i>Iris pseudacorus</i>	Iris des marais	LC	Oui	OBL	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Lotus corniculatus</i>	Lotier corniculé	LC	Non	FACU -	Non	Non	Oui	Oui
<i>Lychnis flos-cuculi</i>	Lychnis fleur de coucou		Oui	FACU	Non	Oui	Non	Non
<i>Lysimachia vulgaris</i>	Lysimaque commune	LC	Oui	FAC+	Oui	Oui	Non	Non
<i>Lythrum salicaria</i>	Salicaire commune	LC	Oui	FACW+	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Medicago sativa</i>	Luzerne cultivée		Non		Non	Non	Oui	Oui
<i>Melilotus albus</i>	Mélilot blanc		Non	FACU -	Non	Non	Oui	Non
<i>Melilotus officinalis</i>	Mélilot jaune	LC	Non	FACU -	Non	Non	Oui	Non
<i>Mentha aquatica</i>	Menthe aquatique	LC	Oui	OBL	Oui	Oui	Oui	Non
<i>Phalaris arundinacea</i>	Baldingère faux-roseau	LC	Oui	FACW+	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Phragmites australis</i>	Roseau commun	LC	Oui	FACW	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Symphytum sp.</i>	Consoude				Non	Non	Oui	Oui
<i>Trifolium pratense</i>	Trèfle des prés	LC	Non	FACU -	Non	Non	Oui	Oui

(1) Liste rouge de l'UICN : <https://www.iucnredlist.org/>

LC : préoccupation mineure

(2) Espèce déterminante pour la ZNIEFF Vallées de la Vesle de Livry-Louvercy à Courlandon : <https://inpn.mnhn.fr/zone/znief/210000726.pdf>

(3) Reed (1988) :

OBL : zone humide obligatoire : la plante est présente à plus de 99 % dans les zones humides.

FACW : zone humide facultative : la plante est présente dans les zones humides dans une proportion de 67 à 99 %.

FAC : facultatif : la plante est présente dans les zones humides dans une proportion de 34 à 67 %.

FACU : plutôt terrestre : la plante est présente de 1 % à 33 % dans les zones humides.

+ : la plante se trouve dans la partie supérieure (« plus humide ») de la fréquence de l'indicateur.

- : la plante se trouve dans la partie inférieure (« plus sèche ») de la fréquence de l'indicateur.

6.2. Les végétaux aquatiques

Les bassins comme les berges ont été sujets à des changements dans la composition végétale depuis 2017 avec disparition de certaines espèces plantées initialement et apparition de nouvelles (Tableau 6-2).

Tableau 6-2 : Liste des végétaux aquatiques présents dans les bassins.

Nom latin	Nom français	Liste rouge (1)	ZNIEFF (2)	Habitat (3)	Type de végétaux	Planté en 2017	Présence en 2019	Présence en 2020	Présence en 2021
<i>Ceratophyllum demersum</i>	Cératophylle épineux	LC	Oui	OBL	Submergé	Non	Oui	Oui	Oui
<i>Ceratophyllum submersum</i>	Cératophylle submergé	LC	Oui	OBL	Submergé	Non	Oui	Oui	Oui
<i>Chlorella</i>	Chlorelle		Non		Submergé	Non	Non	Non	Oui
<i>Cladophora</i>	Cladophore		Non		Submergé et flottant	Non	Oui	Oui	Oui
<i>Euglena acus</i>			Non		Submergé	Non	Non	Non	Oui
<i>Euglena gracilis</i>			Non		Submergé	Non	Non	Non	Oui
<i>Phacus sp.</i>			Non		Submergé	Non	Non	Non	Oui
<i>Glyceria maxima</i>	Grande glycérie	LC	Oui	OBL	Emergé	Oui	Non	Non	Non
<i>Lemna gibba</i>	Lentille d'eau bossue	LC	Non	OBL	Flottant	Non	Oui	Oui	Oui
<i>Lemna minor</i>	Petite lentille d'eau	LC	Non	OBL	Flottant	Non	Oui	Oui	Oui
<i>Nitella sp.</i>	Nitelle		Non		Submergé	Non	Non	Oui	Non
<i>Nuphar lutea</i>	Nénuphar jaune	LC	Oui	OBL	Flottant	Oui	Oui	Non	Non
<i>Nymphaea alba</i>	Nénuphar blanc	LC	Oui	OBL	Flottant	Oui	Oui	Non	Non
<i>Phragmites australis</i>	Roseau commun	LC	Oui	FACW	Emergé	Oui	Oui	Oui	Oui
<i>Potamogeton sp.</i>	Potamot		Non	OBL	Submergé	Non	Non	Oui	Oui
<i>Scirpus lacustris</i>	Jonc des chaisiers	LC	Oui	OBL	Emergé	Oui	Oui	Non	Non
<i>Wolffia sp.</i>	Lentille d'eau naine	LC	Non	OBL	Flottant	Non	Oui	Oui	Oui

(1) Liste rouge de l'UICN : <https://www.iucnredlist.org/>

LC : préoccupation mineure

(2) Espèce déterminante pour la ZNIEFF Vallées de la Vesle de Livry-Louvercy à Courlandon : <https://inpn.mnhn.fr/zone/znief/210000726.pdf>

(3) Reed (1988)

OBL : zone humide obligatoire : La plante est présente à plus de 99 % dans les zones humides.

FACW : zone humide facultative : La plante est présente dans les zones humides dans une proportion de 67 à 99 %.

FAC : facultatif : La plante est présente dans les zones humides dans une proportion de 34 à 67 %.

ACU : plutôt terrestre : La plante est présente de 1 % à 33 % dans les zones humides.

+ : la plante se trouve dans la partie supérieure (« plus humide ») de la fréquence de l'indicateur.

- : la plante se trouve dans la partie inférieure (« plus sèche ») de la fréquence de l'indicateur.

6.2.1. La végétation initiale

Certains végétaux implantés lors de la construction de la ZRV ne sont plus présents dans les bassins comme *Glyceria maxima* (dernière observation en 2018), *Scirpus lacustris* (dernière observation en 2020) ou *Nymphaea alba* et *Nuphar lutea* (dernière observation en 2017) contrairement à *Phragmites australis*.

Pour *G. maxima*, qui recouvrait une surface non négligeable de B2 et B3 (Figure 6-1), sa biomasse totale a chuté subitement entre juillet 2018 et août 2018 dans les deux bassins (Figure 6-2), ce qui n’a pas été le cas pour *P. australis*.

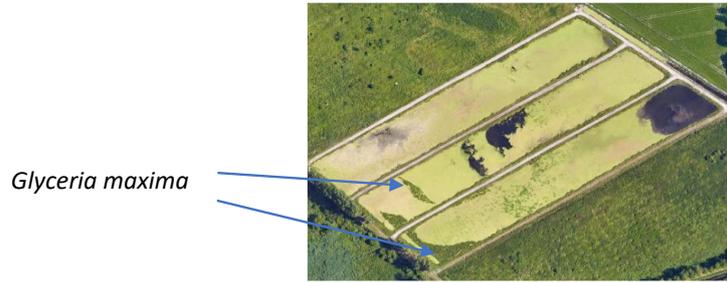


Figure 6-1 : Surface recouverte par *G. maxima* en 2018 avant sa disparition (image satellite : 28/6/2018 (Google earth)).

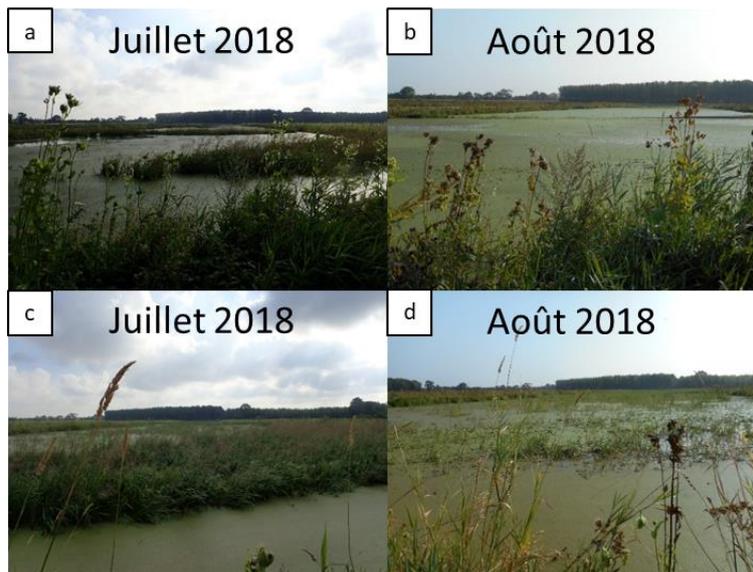


Figure 6-2 : Disparition de *G. maxima* dans (a et b) B2 et (c et d) B3 entre juillet et août 2018.

Cela ne peut être causé par la sénescence car elle intervient en automne. Ces végétaux ont vraisemblablement servi de nourriture pour des animaux (ragondins) pendant une période caniculaire. Néanmoins, le développement de *G. maxima* a repris à la suite de cet épisode. Après le faucardage et la baisse du niveau de l’eau début 2019, *G. maxima* a complètement disparu. Bien que le faucardage puisse influencer la production de l’année suivante, Sundblad (1990) indique que deux, voire trois, récoltes par saison de *G. maxima* causeront effectivement une diminution du rendement en biomasse des pousses mais pas une disparition totale. Il est à noter que *P. australis*, qui a aussi subi le faucardage, est toujours présent dans B2 et B3. La différence entre ces deux espèces est que *P. australis* entre en dormance prolongée en hiver contrairement à *G. maxima* dont les feuilles peuvent rester physiologiquement actives pendant un hiver doux (Tylová *et al.*, 2008) (Figure 6-3).



Figure 6-3 : Jeunes pousses de *G. maxima* en janvier 2018.

Le début de croissance de *G. maxima* au printemps est plus précoce que *P. australis*. Malgré des activités différentes durant l'hiver, ces deux végétaux accumulent un stock similaire d'azote dans leurs parties souterraines avant la saison froide (Tylová *et al.*, 2008). Le faucardage ne devrait pas avoir impacté si drastiquement le développement de *G. maxima* sauf si les racines et les rhizomes ont été détruits. En revanche la baisse de la hauteur de l'eau dans les bassins a engendré la présence de terres émergées au niveau des merlons où la végétation avait été plantée, et ces terres ont été rapidement envahies par *Ranunculus sceleratus* (renoncule scélérate), ce qui a peut-être empêché le développement de *G. maxima* mais pas celui de *P. australis*. Tous ces événements évoqués pourraient être à l'origine de la disparition de *G. maxima* dans les bassins.

Pour les trois autres végétaux (*S. lacustris*, *N. alba* et *N. lutea*), les animaux semblent être les principaux suspects, les rongeurs pour *S. lacustris* qui a été retrouvé sectionné à la base et l'avifaune pour les nénuphars. Après toutes ces péripéties, seul *P. australis* est toujours présent en 2021 et recouvre 12 % du B2 et 26 % du B3 (mesure de la surface via le site : <https://www.geoportail.gouv.fr>).

Même si les résultats de la qualité des eaux de 2017 et 2018 ne seront pas discutés dans ce document, il était important de préciser l'évolution de la végétation initiale depuis 2017. Dans la suite de ce chapitre, les végétaux évoqués seront ceux présents après l'élévation de la hauteur d'eau en juin 2019 car cela est considéré comme étant le fonctionnement normal de la ZRV.

6.2.2. Les végétaux opportunistes

Durant les trois années de suivi (2019-2021), plusieurs végétaux opportunistes (flottants, submergés ou les deux) se sont développés dans les bassins (Tableau 6-2).

Les végétaux submergés stricts sont composés principalement de deux espèces de cératophylles, *Ceratophyllum submersum* et *Ceratophyllum demersum*. Ce sont des végétaux qui utilisent leurs feuilles pour s'ancrer dans les sédiments. Les différences physiologiques notables entre ces deux espèces sont les fruits et le nombre de ramifications (dichotomes) (Les, 1986 ; Wilmot-Dear, 1985). Le fruit de *C. demersum* est vert, lisse avec présence de trois épines contrairement au fruit de *C. submersum* qui est noir, rugueux, avec absence d'épines latérales (Figure 6-4). Les feuilles vertes sont une à deux fois dichotomes pour *C. demersum* et de trois à quatre fois pour *C. submersum*. Ces deux espèces de cératophylles ne se sont pas mélangées dans les bassins : *C. demersum* dans B3 et *C. submersum* dans B1 et B2.

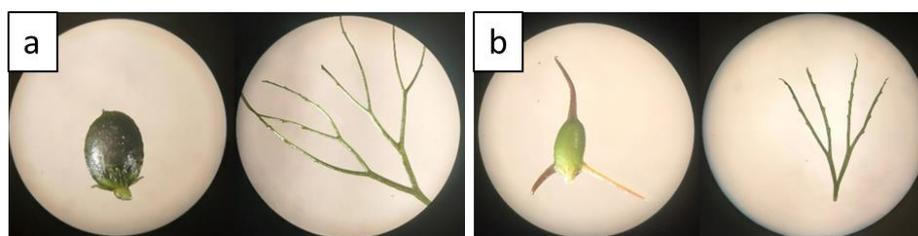


Figure 6-4 : Fruits et feuilles de (a) *Ceratophyllum submersum* et (b) *Ceratophyllum demersum* sous la loupe binoculaire.

La couleur des feuilles proches de la surface de l'eau était souvent rouge/brune (Figure 6-5). Les différences entre ces feuilles et celles situées au milieu ou en bas de la colonne d'eau sont liées à la quantité de rayonnement solaire et la température qui sont toutes deux plus élevées à la surface. Ces deux paramètres pourraient être la cause de ce changement de couleur.



Figure 6-5 : *Ceratophyllum sp.* rougeâtre.

Des études ont montré que lorsque *Latuca sativa* est exposé à des rayons UV-A et UV-B, le taux d'anthocyanes, pigments de couleur rouge, augmente significativement en fonction de la variété pour donner des feuilles de couleur rouge (Lee *et al.*, 2021 ; Park *et al.*, 2007). Une augmentation de la température de l'eau peut faire chuter le taux de chlorophylle A et B, pigments de couleur verte, chez certains végétaux submergés (*Elodea nuttallii*, *Potamogeton crispus* et *Vallisneria asiatica*). L'augmentation du taux d'anthocyane à cause des rayons UV et la diminution de la quantité de chlorophylle en raison de la température plus élevée sont vraisemblablement les raisons à ce changement de couleur mais aucune expérience particulière n'a été réalisée pour valider ces hypothèses.

En 2020, certaines feuilles étaient cassantes et semblaient être enveloppées dans une matrice contrairement à des feuilles « normales » (Figure 6-6). L'analyse par ICP-OES a révélé que ces feuilles contenaient 167 g Ca.kg MS⁻¹ de Ca alors que les feuilles « normales » n'en contenaient que 8,8 g Ca.kg MS⁻¹. Cette couche est une couche de carbonate de calcium qui précipite lors de la photosynthèse en présence de calcium et de bicarbonate suivant la réaction $Ca^{2+} + 2 HCO_3^- \rightarrow O_2 + CH_2O + CaCO_3$ (Sand-Jensen *et al.*, 2021). Cette réaction est possible car l'eau des bassins contient des quantités non négligeables en bicarbonate.



Figure 6-6 : Feuilles de *Ceratophyllum sp.* cassante et de *Ceratophyllum sp.* « normale » sous la loupe binoculaire.

D'autres espèces macroscopiques ont été observées entre 2019 et 2021 telles que *Potamogeton sp.* ou *Nitella sp.* (Figure 6-7). Ils étaient en minorité dans les bassins par rapport à *Ceratophyllum sp.*

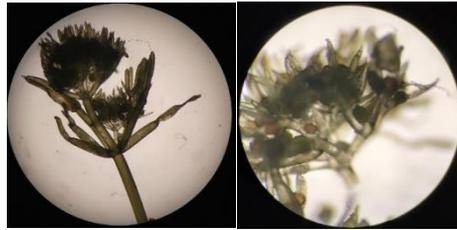


Figure 6-7 : *Nitella sp.* sous la loupe binoculaire.

Durant l'été 2021, B3 a été envahi par des algues microscopiques dont certaines n'ont pas été véritablement identifiées et sont susceptibles de faire partie du genre *Chlorella* (Figure 6-8a). En revanche les microalgues de la classe *Euglenophyta* de l'ordre *Euglenida* ont été facilement identifiées grâce à leur « eyespot » rouge, appelé aussi stigma, situé à l'intérieur du cytoplasme : il est considéré comme un photorécepteur leur permettant de s'orienter vers la lumière (Schwartzbach et Shigeoka, 2017). Les euglénoïdes sont des organismes flagellés unicellulaires (avec deux flagelles dans la plupart des cas) vivant principalement dans des environnements aquatiques et pouvant être mixotrophes (phototrophe et hétérotrophe). L'apparition d'espèces phototrophes est le résultat d'une endosymbiose entre une euglène phagotrophe et une algue verte étroitement liée au genre *Pyramimonas*. *Phacus sp.*, *Euglena gracilis* et *Euglena acus* sont les espèces qui ont été identifiées (Figure 6-8b et c).

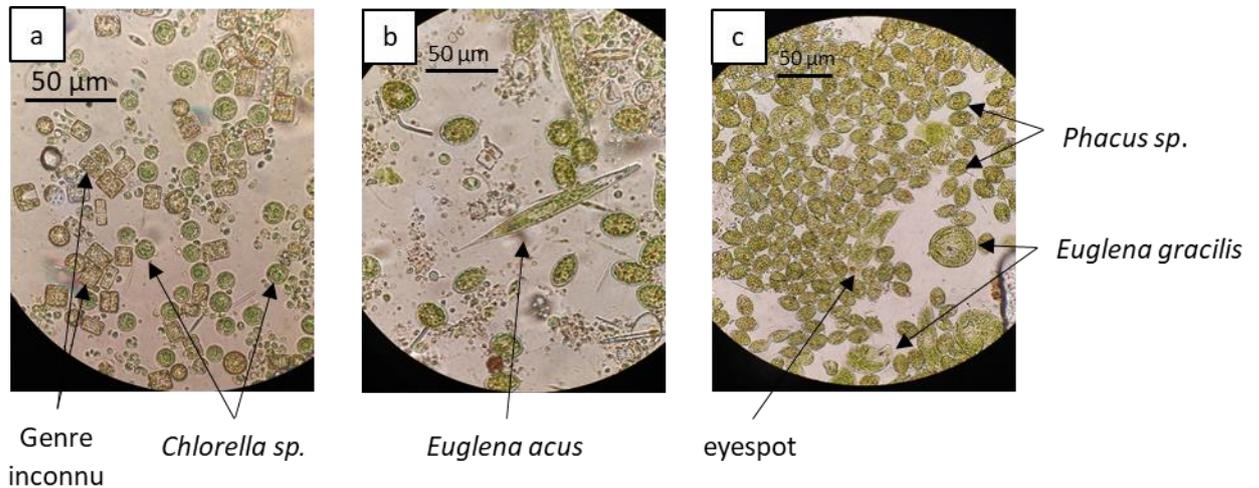


Figure 6-8 : Algues unicellulaires microscopiques sous microscope (grossissement : x63 (a et b) et x40(c)).

Les macroalgues dans les bassins de la ZRV peuvent être considérées comme les végétaux en transition entre submergés et flottants car elles se développent au fond des bassins mais une partie va remonter à la surface à l'aide de l'oxygène produit par photosynthèse qui sera emprisonnée dans les filaments (Whitton, 1970). Les algues prélevées dans les trois bassins (Figure 6-9) feraient partie de la famille *Cladophoraceae* et du genre *Cladophora sp.*

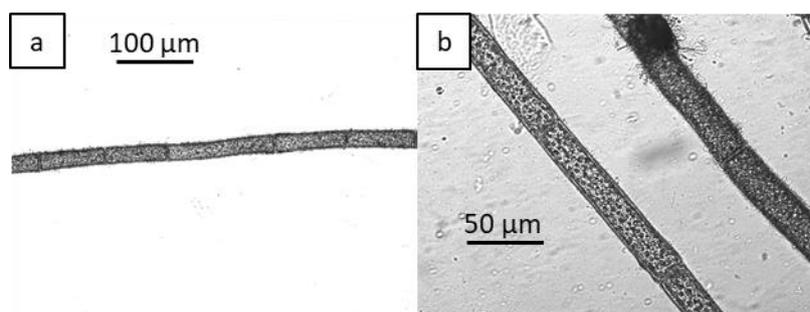


Figure 6-9 : *Cladophora sp.* sous microscope (grossissement : x10 (a) et x20 (b)).

La dernière catégorie de végétaux opportunistes qui sont présents sur la ZRV appartiennent aux végétaux flottants stricts et sont de la famille des lemnacées (Figure 6-10) :

- *Lemna minor*, la petite lentille d'eau,
- *Lemna gibba*, la lentille d'eau bossue, caractéristique avec le développement d'une cavité aérifère,
- *Wollfia arrhiza*, la lentille d'eau naine, sans racine.

Contrairement aux espèces de cératophylles, ces trois espèces se sont mélangées dans les trois bassins et leur petite taille n'a pas permis de les séparer lors des analyses. Dans ce manuscrit, le mot « lemnacées » sera utilisé pour parler de ces trois espèces.

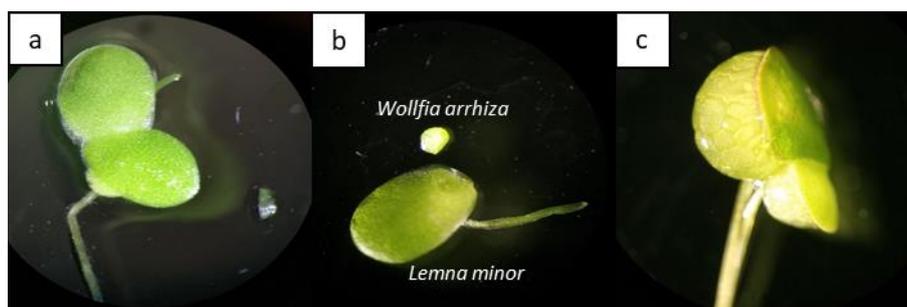


Figure 6-10 : *Lemna minor* (a et b), *Wollfia arrhiza* (b) et *Lemna gibba* (c) sous la loupe binoculaire.

La plupart des végétaux plantés ou opportunistes présents dans la ZRV ne sont pas des espèces menacées selon la liste rouge de l'UICN mais sont des espèces déterminantes de la ZNIEFF Vallée de la Vesle de Livry-Louvercy à Courlandon exceptées les algues et les lemnacées.

6.3. Le suivi du développement de la végétation

6.3.1. Les images satellites : Indice de végétation (NDVI)

Les images satellites permettent de suivre l'évolution de la végétation à la surface des bassins notamment avec le NDVI. L'indice augmente durant le printemps pour atteindre des maxima en été (0,5-0,7) ou au début de l'automne avant de baisser pour être au minimum durant l'hiver (0,1-0,2) (Figure 6-11). Des petites différences ont pu être observées entre les trois années de suivi.

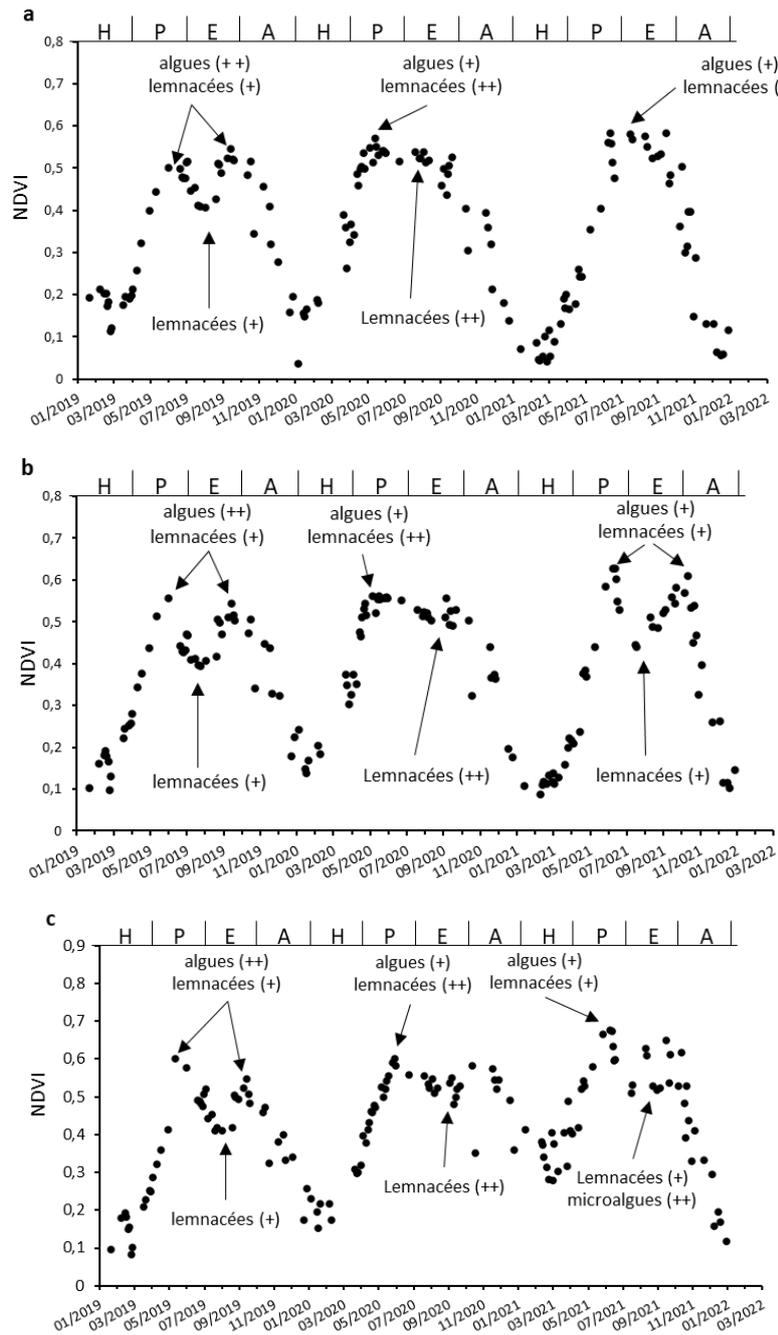


Figure 6-11 : Variations du NDVI durant les trois années de suivi dans les trois bassins (a) B1, (b) B2 et (c) B3. Le signe (++) indique un développement important du végétal et le signe (+) un développement plus modeste. Les lettres en majuscule de l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

Les variations du NDVI en 2019 dans les trois bassins forment un « M » avec deux maxima entre 0,5 et 0,6 (juin et septembre). Entre ces maxima, une baisse est marquée jusqu'à 0,4. Cette forme en « M » est moins détectable en 2020 et les valeurs de l'indice de mai à octobre (novembre pour B3) oscillent entre 0,5 et 0,6 pour tous les bassins mais n'atteignent jamais 0,4. L'année 2021 est très spéciale car l'indice varie différemment pour les trois bassins : il oscille entre 0,5 et 0,6 pour B1 de juin à octobre, forme un «M » dans B2 avec deux maxima supérieurs à 0,6 (juin et octobre) et un minimum proche de 0,4 (juillet), et atteint son maximum à 0,67 dans B3 en juin pour baisser à 0,5 en juillet puis osciller entre 0,5 et 0,65 jusqu'en octobre. Le NDVI est en dessous de 0,2 en hiver excepté pour B3 durant l'hiver 2021. De plus, l'augmentation du NDVI

durant le printemps 2021 diffère selon les bassins car il dépasse 0,4 début avril pour B3, début mai pour B2 et début juin pour B1. Cet indice est corrélé avec la végétation : plus il se rapproche de 1, plus il y a de la végétation active, il est donc intéressant de le comparer avec les observations directes mais aussi avec les images du drone aérien (Annexe 19).

En 2019, la végétation opportuniste la plus présente était *Cladophora sp.* qui a eu deux inflorescences (juin et septembre) dans les trois bassins, ce qui explique les deux maxima et la forme en « M ». La baisse entre les deux maxima est causée par la diminution des algues au profit des lemnaçées qui se sont peu développées durant le printemps. En 2020, il n’y a eu qu’une inflorescence de *Cladophora sp.* en juin mais un développement plus important des lemnaçées au printemps. Comparativement à 2019, cela a induit une légère baisse du NDVI lorsque les algues ont disparu durant l’été. Une partie des lemnaçées dans B3 se sont maintenues durant l’hiver 2021, c’est pourquoi la valeur du NDVI était plus élevée par rapport aux autres bassins. D’ailleurs l’écart du NDVI durant le printemps en 2021 est causé par la présence de ces lemnaçées mais aussi par le décalage du début du développement des algues dans les trois bassins. En 2021, il n’y a eu qu’une inflorescence d’algues. Elle s’est maintenue jusqu’à la mi-août dans B1 et a chuté dans les deux autres bassins en juillet. Le deuxième maximum pour B2 en octobre est difficilement explicable car d’après les observations directes il n’y a pas eu de deuxième inflorescence. Les oscillations du NDVI dans B3 pourraient être provoquées par les lemnaçées qui se sont réparties différemment sur le bassin selon la direction et la force du vent lorsqu’il n’y avait plus de *Cladophora sp.* pour les maintenir.

6.3.2. L’effet du vent

L’effet du vent sur les lemnaçées a été observé à l’aide du calcul du taux de recouvrement depuis les images prises par l’appareil photographique installé à la sortie de B1. Le taux de recouvrement est élevé entre juin et juillet avant de fluctuer en fonction de la direction du vent jusqu’à la sénescence qui a lieu en décembre/janvier (Figure 6-12).

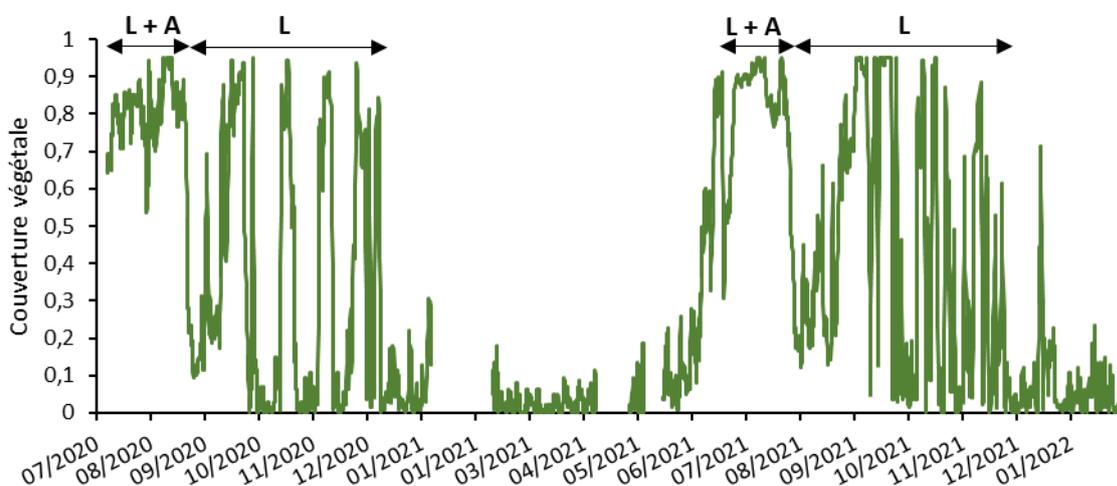


Figure 6-12 : Taux de recouvrement de la partie aval de B1 (L : lemnaçées, A : algues).

Entre juin et juillet-août, les algues maintiennent les lemnaées qui ne peuvent pas se mouvoir avec le vent et le taux de recouvrement n'est pas modifié par le vent. En revanche quand les algues disparaissent totalement, les lemnaées sont balayées par le vent. Si la direction du vent est vers l'ouest (270 °) elles sont poussées dans la partie aval du bassin devant l'appareil photographique et le taux de recouvrement augmente et inversement si la direction est vers l'est (90 °) (Figure 6-13).

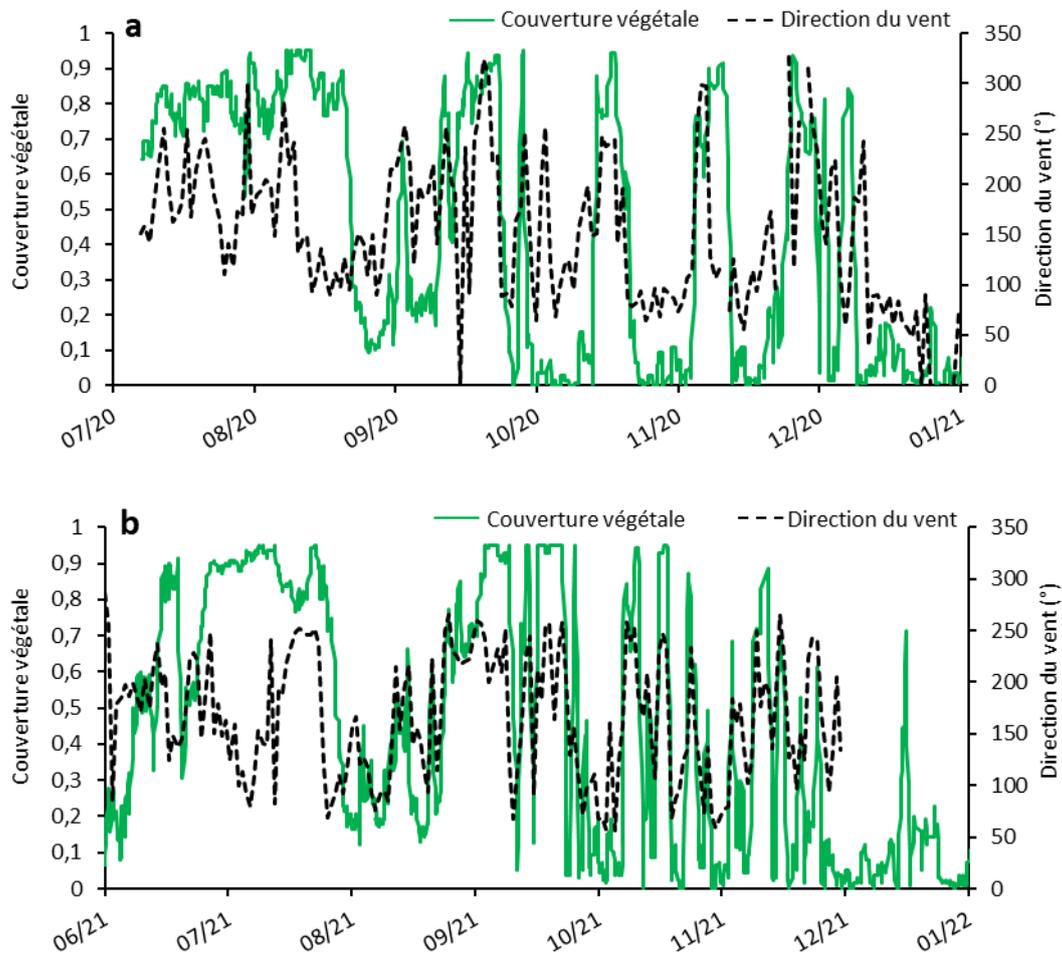


Figure 6-13 : Taux de recouvrement de la partie aval de B1 en fonction de la direction du vent pour (a) 2020 et (b) 2021.

L'utilisation des images satellites, des clichés du drone et de l'appareil photographique sont de bons outils pour suivre l'évolution globale de la végétation à la surface des bassins. Une valeur de NDVI proche de 0,4 indique que la végétation est en croissance et que les bassins sont recouverts partiellement. Lorsque le NDVI est supérieur à 0,5 la végétation s'est bien développée et elle recouvre presque totalement les bassins. En revanche, il est difficile de reconnaître le type de végétation. La végétation plantée (*P. australis*) ne semble pas modifier le NDVI à cause de sa faible densité par rapport aux autres végétaux (Annexe 20). Les jeunes pousses de *P. australis* sont apparues en mars pour 2020, début avril pour 2019 et mi-avril pour 2021 avant d'atteindre leur maturité en août (présence de panicules) et d'entrer en sénescence fin septembre/début octobre. Durant les trois années de suivi, les zones de croissance de *P. australis* ont toujours été les mêmes dans B2 (une zone) et B3 (deux zones) avec la même intensité. Il n'y a pas eu de signe d'expansion de ces zones.

La végétation à la surface est donc différente entre les trois années mais qu'en est-il à l'intérieur des bassins ? La production de cératophylles a suivi le même schéma que les lemnacées en 2019 et 2020 avec une production débutant en mars-avril et maximale en juillet-août sauf qu'à partir d'octobre 2020, ils n'étaient plus présents dans B1. Ils se sont maintenus lors de la période hivernale de 2020/2021 dans B2 et B3 pour disparaître en mars. En 2021, le développement a été limité dans B2 (juillet-décembre) et inexistant dans B1 et B3 avec une inflorescence de microalgues (*Euglena sp.* et *Chlorella sp.*) dans B3 en juillet et août, algues qui ont disparues en septembre. La végétation au sein de la ZRV est donc différente en densité selon les trois années (Tableau 6-3).

Tableau 6-3 : Densité des végétaux aquatiques dans les bassins. Le signe (++) indique un développement important, (+) un développement plus modeste et (-) absence de développement.

	Algue	Cératophylles	Lemnacées	Microalgues	Phragmites (B2 et B3)
2019	++	+	+	-	+
2020	+	++	++	-	+
2021	+	-	+	+(B3)	+

6.3.3. Les facteurs influençant le développement des végétaux entre les trois années

En 2019, les deux inflorescences de *Cladophora sp.* sont peut-être liées à la faible densité de cératophylles et de lemnacées qui ne sont pas entrés en compétition pour la lumière et/ou les nutriments. Plusieurs études décrivent deux cycles de croissance pour *Cladophora sp.*, avec une première croissance maximale au début de l'été à partir de filaments qui ont passé l'hiver, puis un ralentissement et une diminution de la biomasse durant l'été avec libération de zoospores qui peuvent produire de nouveaux filaments et permettre une deuxième croissance rapide au début de l'automne (Gubelit et Berezina, 2010 ; Higgins *et al.*, 2008 ; Whitton, 1970). La faible densité de cératophylles et de lemnacées pourrait être incombée au faucardage fin 2018 qui a éliminé une grande partie des végétaux qui devaient entrer en dormance en hiver. Habituellement, la densité des cératophylles diminue en hiver et leurs bourgeons entrent en dormance. Début mars, leurs bourgeons quittent progressivement l'état de dormance et la densité des plantes augmente (Best et Visser, 1987). Les lemnacées sont aussi des espèces hibernantes. Pendant l'été, les thalles flottent à la surface grâce à des lacunes aérifères. Celles-ci se contractent avec le froid et les thalles coulent au fond de l'eau. Ceux qui ont résisté au gel remontent à la surface par dilatation des lacunes aérifères lorsque les conditions climatiques redeviennent favorables (Sculthorpe, 1967). D'après les observations directes, certains thalles des lemnacées en dormance restaient à la surface. Le faucardage en 2018 a diminué le nombre de végétaux en dormance et donc la biomasse de 2019 contrairement à 2020 où il n'y a pas eu de faucardage en hiver. La température pourrait aussi être un facteur de ralentissement de croissance car les températures optimales, minimales et maximales de croissance sont différentes selon les végétaux. Les lemnacées et les cératophylles ont besoin d'une température plus élevée pour une croissance optimale (Tableau 6-4). La température était inférieure en avril (14,9 °C) et mai (16,2 °C) 2019 par rapport à avril (17,0 °C) et mai 2020 (18,2 °C), ce qui pourrait avoir ralenti leur croissance au profit de *Cladophora sp.* (Tableau 6-5).

Tableau 6-4 : Températures optimales, minimales et maximales de croissance pour les algues, les cératophylles et les lemnacées.

Végétaux	Température minimale (°C)	Température maximale (°C)	Température optimale (°C)	Référence
<i>Cladophora</i> sp.	5	> 30	15-25	Higgins <i>et al.</i> (2008) ; Whitton (1970)
Cératophylles			20-30	Fair et Meeke (1983)
Lemnacées	4-18	> 30	20-29	Hillman (1961)

Tableau 6-5 : Variations de la température de l'eau (°C) dans les bassins pour les mois de croissance des végétaux durant les trois années de suivi. Le nombre de mesures est représenté par (n). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour un même mois sont significativement différentes (p < 0,05).

	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août
2019	14,2±2,5 ^c (n=132)	14,9±2,5 ^b (n=1452)	16,2±2,5 ^a (n=2187)	18,4±2,0 ^a (n=2168)	20,1±1,1 ^b (n=2456)	20,4±0,7 ^b (n=2175)
2020	11,2±1,8 ^b (n=2132)	17,0±2,1 ^c (n=2150)	18,2±2,0 ^b (n=2240)	18,8±1,2 ^a (n=1799)	19,7±0,7 ^b (n=2016)	21,0±1,2 ^b (2192)
2021	10,6±1,8 ^a (n=1650)	13,7±2,3 ^a (n=1438)	15,1±1,5 ^a (n=1390)	20,9±1,7 ^a (n=717)	19,2±1,5 ^a (n=743)	19,2±1,7 ^a (n=848)

La teneur en phosphore est souvent l'élément limitant pour les végétaux et les teneurs moyennes durant la période de croissance des cératophylles et des lemnacées (mars à août) en PO_4^{3-} en entrée des bassins étaient significativement supérieures en 2019 et 2020 (Figure 6-14).

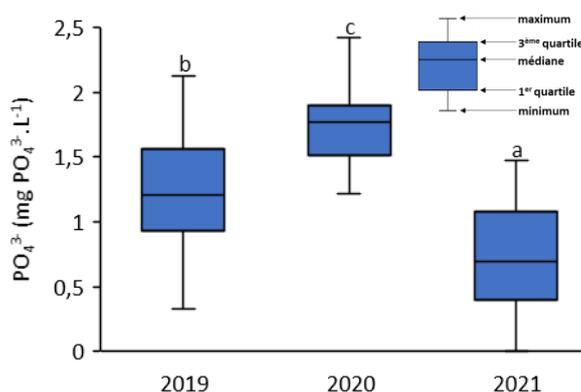


Figure 6-14 : Teneurs moyennes en PO_4^{3-} pour les trois années de suivi durant la période de développement des végétaux. Nombre de mesures (n) : 2019 (6), 2020 (7), 2021 (7). Des lettres différentes montrent des différences significatives (p < 0,05).

L'absence de faucardage, la température et la teneur en PO_4^{3-} plus élevées, seraient des facteurs qui ont induit un développement plus important des lemnacées et des cératophylles en 2020 au détriment des algues qui étaient peu présentes.

La disparition des cératophylles de B1 en octobre 2020 est sûrement due à l'augmentation du niveau d'eau (passé de 50 cm à 80 cm), ce qui a provoqué un stress chez ces végétaux (Liu *et al.*, 2018a), car les cératophylles étaient encore présents dans les deux autres bassins dont la hauteur n'avait pas été modifiée. De ce fait, le développement des cératophylles au printemps 2021 a été inexistant car il n'y avait pas de bourgeons dormants en hiver. Cela n'explique pas le retard de développement dans B2 et l'absence dans B3. Le changement de la qualité de l'eau pourrait être un autre facteur car en 2021 la ZRV a été alimentée par 48 % de RUTP (eaux de pluie et eaux souterraines) et 52 % d'eaux usées traitées. L'apport de PO_4^{3-} lors de la période de croissance des végétaux a été significativement moins important en 2021 par rapport à 2020. Les cératophylles sont composés de plus de phosphore que les lemnacées et *Cladophora* sp. (Figure 6-15), donc

leur besoin est vraisemblablement plus important pour leur développement, ce qui a provoqué un retard de leur croissance en 2021.

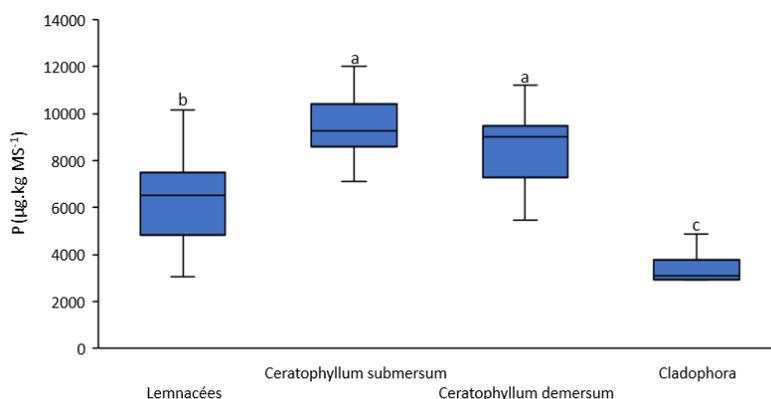


Figure 6-15 : Teneurs moyennes en phosphore des végétaux aquatiques submergés et flottants. Nombre de mesures (n) : *Cladophora* sp. (7), *C. demersum* (5), *C. submersum* (16), Lemnacées (16). Des lettres différentes montrent des différences significatives ($p < 0,05$).

Ce retard de croissance a permis aux microalgues de s'installer dans B3 et a empêché le développement de *C. demersum*. L'inflorescence de microalgues est apparue quand le débit journalier moyen a diminué pour atteindre $24 \pm 11 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en juillet et août. Elles ont aussitôt disparu lorsque le débit a augmenté début septembre ($43 \pm 15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). La vitesse d'écoulement est un facteur non négligeable pour le développement de microalgues telles qu'*Euglena* sp. (Tan *et al.*, 2019). Ce phénomène ne s'est pas manifesté dans B1 et B2 car le débit était plus élevé (B1 : $92 \pm 18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et B2 : $87 \pm 22 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Mais l'année précédente, en août 2020, l'écoulement dans B3 a été réduit à $14 \pm 8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et ces végétaux microscopiques n'ont pas été constatés. La différence notable entre ces deux années est la présence de *C. demersum* en 2020 et son absence en 2021. Les macrophytes sont essentiels pour stabiliser l'état des eaux claires dans les lacs car ils peuvent réduire la croissance des microalgues. Les mécanismes impliqués comprennent la compétition pour les nutriments, la lumière et l'allélopathie (Zhu *et al.*, 2021). L'allélopathie est un phénomène biologique dans lequel un organisme produit une ou plusieurs biomolécules qui affectent la croissance, la survie et/ou la reproduction d'autres organismes. Le terme allélopathie a été introduit par le botaniste Hans Molisch (Narwal et Jain, 1994), alors qu'il étudiait le phénomène d'influence d'une plante sur une autre. Les biomolécules impliquées dans les processus allélochimiques peuvent être des métabolites primaires ou secondaires. Ils peuvent avoir un effet bénéfique (allélopathie positive) ou négatif (allélopathie négative) sur l'organisme cible et les organismes environnants. Des effets allélopathiques ont été observés chez *C. demersum* avec diminution de la croissance de microalgues (Dong *et al.*, 2019 ; Hilt, 2006). La présence de ces microalgues est peut-être multifactorielle (vitesse d'écoulement et absence de *C. demersum*). Outre les cératophylles, une réduction de la quantité de tous les végétaux a été observée en 2021 comparé à 2020. La température moins élevée en avril et mai 2021 par rapport à 2020 pourrait aussi être à l'origine de ce faible développement (Tableau 6-5).

La croissance de *P. australis* a été impactée par cette différence de températures avec un début de croissance en mars pour 2020 et en avril pour 2019 et 2021. En théorie, la croissance de *P. australis* démarre

quand la somme des degré-jours (DJ) (calculée à partir du 1er janvier) dépasse environ 200. Cet indicateur permet d’estimer le début de croissance de nombreuses espèces. Il est dépendant de la température et a été calculé à partir des températures minimales (T_{min}) et maximales (T_{max}) journalières et d’une température de base choisie (T_{base}) qui dépend des espèces : pour *P. australis* la littérature suggère une valeur de 4 °C (Soetaert *et al.*, 2004) :

$$somme\ DJ = \sum_{j=1}^{j=365} \left(\frac{(T_{min,j} + T_{max,j})}{2} - T_{base} \right)$$

Cette valeur de 200 a été dépassée début avril en 2019, début mars en 2020 et mi-avril en 2021 (Figure 6-16) ce qui correspond aux observations réalisées sur le terrain.

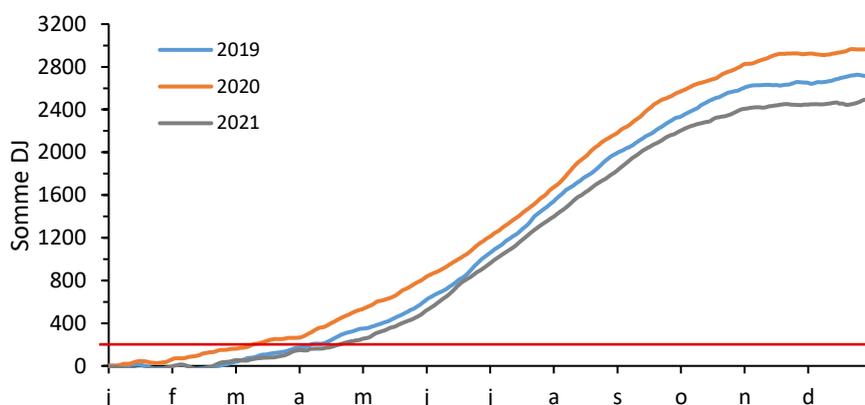


Figure 6-16 : Somme des DJ pour *P. australis* pour les trois années de suivi et début théorique de croissance à 200 DJ (ligne rouge).

6.3.4. L’intensité lumineuse et l’oxygène dissous dans la colonne d’eau

Le développement de la végétation est fortement dépendant de l’ensoleillement : la part utile de cet ensoleillement pour la photosynthèse (entre 400 et 700 nm) est quantifiée via le PAR. Le PAR qui atteint la surface de l’eau libre ou des végétaux flottants est similaire pour les trois années avec un maximum en été et un minimum en automne/hiver (Figure 6-17) à cause de la rotation de la terre autour du soleil et de l’obliquité de son axe de rotation par rapport à l’orbite. En revanche, l’intensité lumineuse pénétrant dans la colonne d’eau a subi des fluctuations.

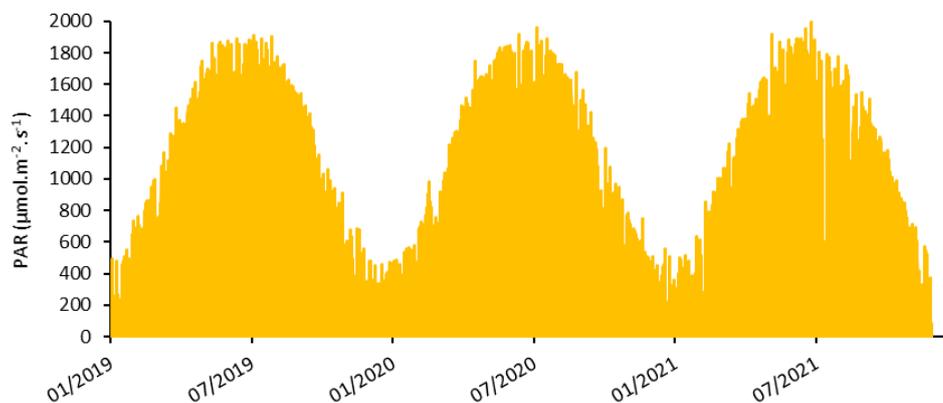


Figure 6-17 : PAR enregistrés par la station météo située à la STEU entre 2019 et 2021.

Globalement à mi-hauteur de la colonne d'eau, dans la partie amont et centrale des bassins, l'intensité lumineuse diminue au printemps, pour être bloquée totalement en été et augmenter progressivement de nouveau en automne et atteindre son maximum à la fin de l'hiver (Figure 6-18).

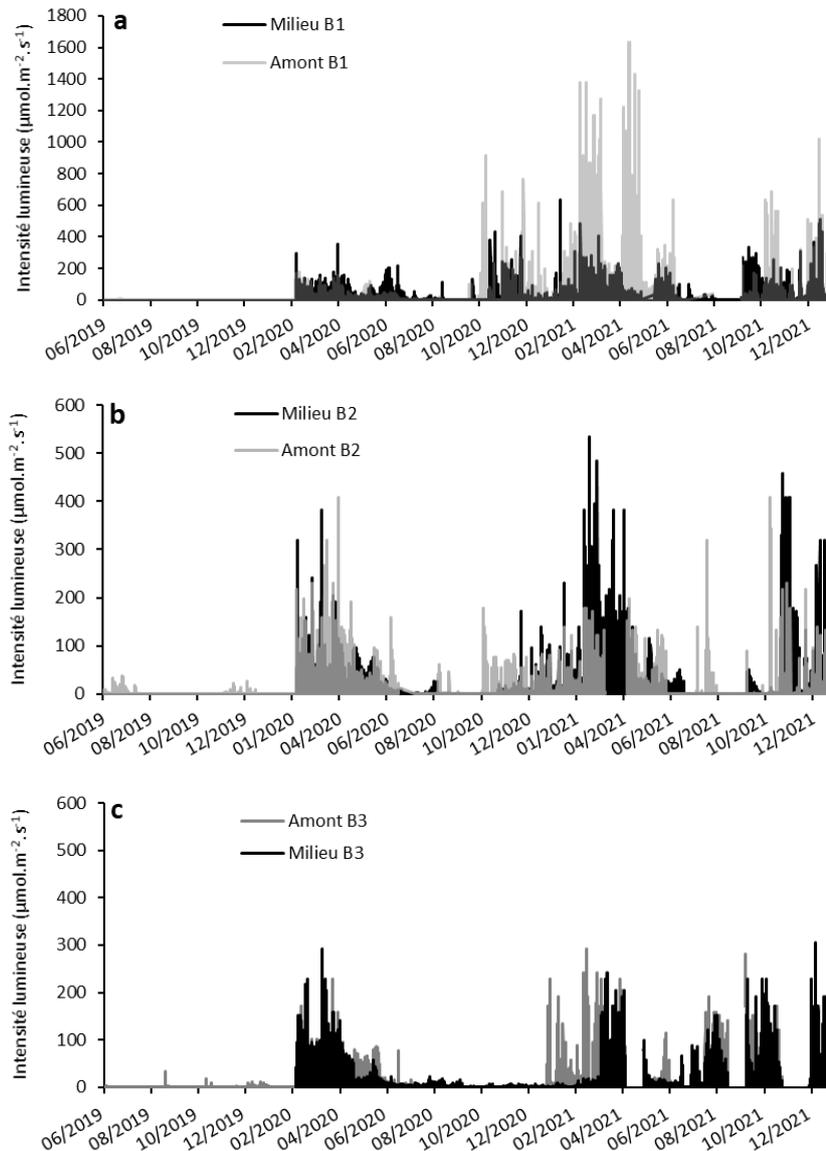


Figure 6-18 : Variations de l'intensité lumineuse dans la colonne d'eau dans la partie amont et centrale des bassins : (a) B1, (b) B2 et (c) B3.

L'évolution de la végétation et les variations saisonnières tout au long de l'année sont les principales causes de cette fluctuation. L'absence de végétation lors de la période hivernale permet aux radiations lumineuses de pénétrer dans la colonne d'eau. Le développement des algues, des cératophylles et des lemnacées au printemps est la cause de la chute progressive des radiations jusqu'en juin. En été, le couvert végétal est dense ce qui diminue fortement la lumière dans la colonne d'eau sauf pour B3 en 2021 car il n'y avait que des lemnacées qui se déplaçaient au gré du vent et des microalgues qui n'ont visiblement pas modifié la quantité de lumière arrivant aux détecteurs. En automne, la sénescence est marquée par une augmentation progressive de l'intensité lumineuse selon les années et les bassins, augmentation qui atteint son maximum à la fin de l'hiver. Les lemnacées et les algues ne sont pas dépendantes de cette lumière dans

la colonne d'eau contrairement aux cératophylles. Les cératophylles n'ont pas besoin d'une lumière très importante pour effectuer la photosynthèse car ils peuvent se développer même lorsqu'ils sont ombragés (Ellawala Kankanamge *et al.*, 2019 ; Pokorný et Rejmánková, 1983). De plus, ils peuvent capter de l'énergie lumineuse par leur partie sommitale lorsqu'ils affleurent à la surface de l'eau. Le PAR qui induit la photosynthèse chez les végétaux peut contribuer à l'augmentation des teneurs en oxygène dissous dans la colonne d'eau, tout comme le vent lors de l'absence de couverture végétale (hiver). La photosynthèse est très efficace au printemps puisque à mi-hauteur de la colonne d'eau dans la partie amont du bassin B1 lorsque les algues et les cératophylles se développent, les concentrations en oxygène dissous peuvent atteindre 20 mg.L⁻¹ (Figure 6-19).

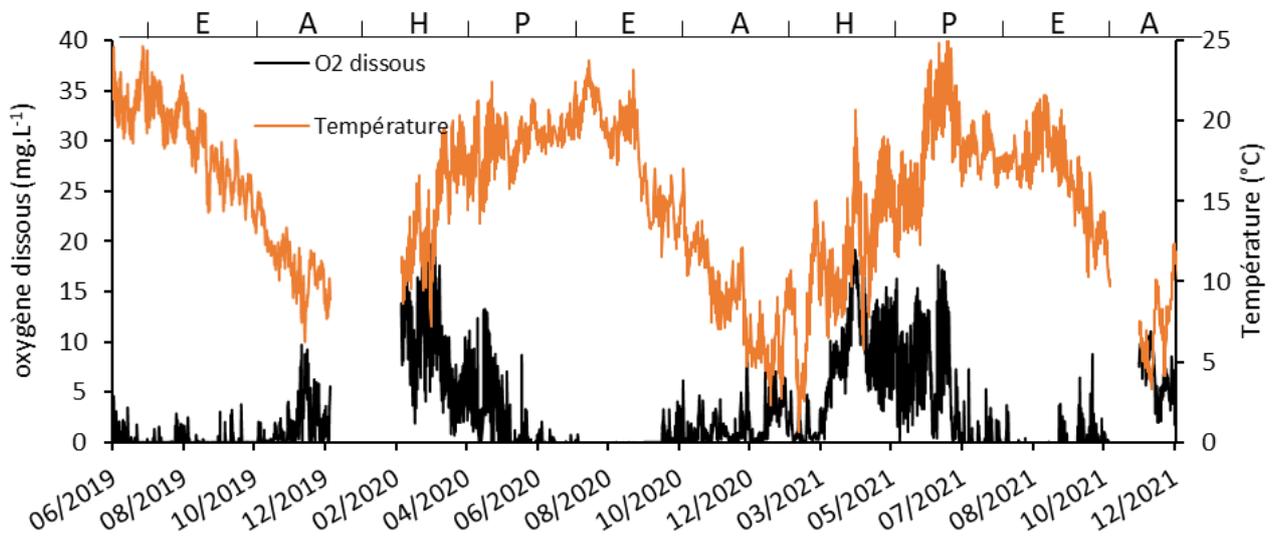


Figure 6-19 : Variations de la température et de l'oxygène dissous dans la partie aval de B1. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

Bien entendu, les végétaux libèrent plus d'oxygène la journée qu'ils n'en consomment mais la nuit c'est l'inverse ce qui provoque des grandes fluctuations entre la phase diurne et nocturne. A partir de juin, le taux d'oxygène diminue progressivement pouvant atteindre 0 mg.L⁻¹ pendant plusieurs jours à cause :

- du recouvrement total de B1 par les algues et les lemnacées qui empêchent la photosynthèse des cératophylles,
- du début de la décomposition des algues par des microorganismes qui prélèvent de l'oxygène (Gubelit et Berezina, 2010),
- de la difficulté du brassage par le vent et de l'échange à l'interface air/eau,
- de la solubilité de l'oxygène dissous qui est inversement proportionnelle à la température de l'eau (Liu, 2020 ; Wang *et al.*, 1978).

Les lemnacées ne libèrent pas d'oxygène dans l'eau (Mkandawire et Dudel, 2005) et les cératophylles très peu lorsqu'ils sont ombragés. Puis lors de la sénescence des végétaux en automne le taux d'oxygène augmente peu à peu avec le brassage du vent. Cette différence entre les saisons est plus modérée à la surface

des bassins (mesures via le drone aquatique) (Tableau 6-6). Donc durant l'été, un gradient au sein de la colonne d'eau se forme avec apparition d'une zone anoxique en bas de la colonne d'eau (Figure 6-19) et d'une zone oxique en haut (Tableau 6-6) contrairement à l'hiver dont les teneurs en oxygène dissous sont homogènes dans toute la colonne d'eau.

Tableau 6-6 : Teneurs moyennes en oxygène dissous à la surface de l'eau en fonction des saisons pour les trois bassins. Nombre de mesures (n) : hiver (50), printemps (77), été (95) et automne (87).

	B1	B2	B3
Hiver	9±2	10±3	11±3
Printemps	12±4	12±3	12±2
Eté	10±3	8±3	10±4
Automne	6±3	9±3	10±3

Conclusion du chapitre

L'évolution de la végétation aquatique au cours des trois années est gouvernée par plusieurs facteurs tels que le faucardage, la faune locale (ragondin), la qualité de l'eau, la hauteur d'eau ou encore la température. *P. australis* est le seul végétal planté qui est encore présent dans les bassins, ce qui démontre sa forte résilience. Donc si d'autres bassins sont construits pour agrandir la ZRV, il est préférable d'utiliser cette espèce si elle a une quelconque utilité pour l'épuration ou la biodiversité. Pour les berges, le constat est différent car plusieurs végétaux plantés se sont maintenus même après quatre années tels que *Carex acutiformis*, *Carex riparia*, *Epilobium hirsutum*, *Filipendula ulmaria*, *Iris pseudacorus*, *Lysimachia vulgaris*, *Lythrum salicaria*, *Phalaris arundinacea* et *Phragmites australis*.

Les résultats pour le NDVI montrent que c'est un indice utile pour suivre le développement de la végétation à la surface des bassins à distance mais sans distinction des espèces (algues, lemnacées, *P. australis*). Le développement des végétaux aquatiques durant le printemps et l'été diminue la pénétration de la lumière au sein de la colonne d'eau mais les résultats sont à considérer avec précaution car les supports qui maintenaient les capteurs de lumière servaient de soutien aux végétaux submergés et donc favorisaient leur développement à cet endroit. De plus en été, les capteurs pouvaient être recouvert d'une couche d'algues ce qui diminuait la lumière qu'ils recevaient.

En été, ces végétaux aquatiques vont entraîner un gradient d'oxygène dissous avec la formation de zones anoxiques dans la colonne d'eau. L'apparition de ces zones doit avoir un impact sur les macroinvertébrés aquatiques mais surtout sur le potentiel redox, responsable de nombreux processus au sein de la ZRV.

Chapitre 7. Les macropolluants et métaux alcalins

Les macropolluants dans ce manuscrit sont représentés par COD, CID, P, N, S, et les métaux alcalins par Ca, Na, K et Mg. Les éléments tels que CID, P, N, S, Ca, Na, K et Mg pourraient être éliminés au sein de la ZRV via l'assimilation par les végétaux et la photosynthèse (pour CID principalement) mais ils libéreraient ces éléments après la sénescence lorsqu'ils seraient dégradés par les microorganismes. Ces mêmes microorganismes pourraient contribuer à l'élimination de N et S via la production de N₂/N₂O et H₂S/HS⁻. La composition de la matière organique dissoute (MOD) serait susceptible de varier entre l'entrée et la sortie par l'intermédiaire de différents processus (biodégradation, photodégradation, exsudation et dégradation des végétaux). Comme la qualité des trois entrées des bassins, B1E, B2E et B3E, est similaire car elles reçoivent la même eau, elles ont été regroupées sous le nom d' « entrée » pour ce chapitre.

7.1. La matière organique dissoute (MOD)

7.1.1. Le carbone organique dissous (COD)

Au cours des trois années de suivi, les teneurs en COD à l'entrée des bassins étaient proches de 7 mg.L⁻¹ (Tableau 7-1). Les teneurs moyennes annuelles en COD à la sortie des bassins étaient supérieures à l'entrée et l'eau qui s'écoule à travers les bassins s'enrichit en COD durant l'été et le printemps (Figure 7-1).

Tableau 7-1 : Variations des teneurs en COD (mg.L⁻¹) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes (p < 0,05).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
COD (mg.L ⁻¹)	7,3±0,8 ^a	8,9±1,8 ^b	9,4±,5 ^b	9,8±2,0 ^b	7,3±0,9 ^a	8,2±,2 ^b	7,8±,4 ^b	8,5±,0 ^b	6,4±1,6 ^a	6,7±,1 ^b	7,0±,4 ^b	7,3±,6 ^b

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul des moyennes de 2019.

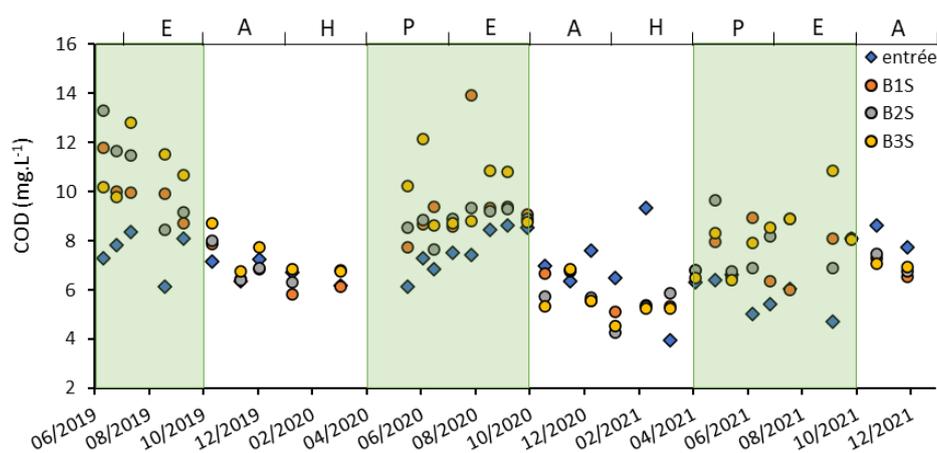


Figure 7-1 : Variations des teneurs en COD entre l'entrée et la sortie des bassins. Zones vertes : activité maximale des végétaux aquatiques. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

Cette augmentation en été et au printemps avec les prélèvements réalisés dans les bassins en 2020 est notable avec les concentrations normalisées en COD (C_m/C_{m0} ; C_m : concentration à une distance m, C_{m0} : concentration à l'entrée du bassin) (Figure 7-2). Lorsque la valeur est supérieure à 1 cela montre un

enrichissement par rapport à l'entrée et inversement lorsque la valeur est inférieure à 1. Au printemps et en été les concentrations normalisées en COD à la sortie des bassins sont entre 1,11 et 1,40 ce qui témoigne d'un enrichissement, en revanche au printemps et en hiver, les valeurs sont inférieures ou proches de 1 (entre 0,75 et 1,03). Les zones de *P. australis* ne semblent pas modifier considérablement les concentrations en COD.

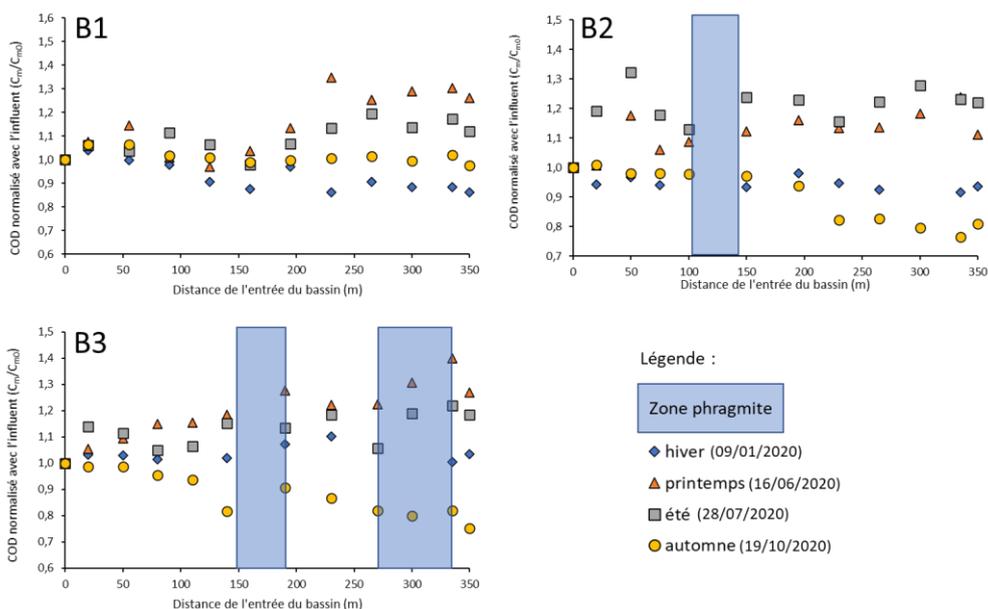


Figure 7-2 : Profil du COD normalisé (C_m/C_{m0}) réalisé avec le drone aquatique en hiver, printemps, été et automne 2020. Avec C_m la concentration à une distance m et C_{m0} la concentration à la distance $m = 0$ (entrée du bassin).

Les végétaux aquatiques peuvent exsuder de nombreux composés carbonés via leurs racines ou leurs feuilles, pour les végétaux sans racines (*Ceratophyllum sp.* et *Cladophora sp.*). Ces composés peuvent (i) être une source d'énergie et/ou de carbone pour certains microorganismes (Hur *et al.*, 2011b ; Qi *et al.*, 2017 ; Reitsema *et al.*, 2018) ou (ii) inhiber la croissance d'autres plantes (Amorim *et al.*, 2019 ; Dong *et al.*, 2019 ; Gross *et al.*, 2003). L'enrichissement en COD semble venir de cette exsudation car il se produit exclusivement lorsque les végétaux aquatiques se développent ou lorsqu'ils sont matures, c'est-à-dire au printemps et en été.

La libération de COD lors de la dégradation de *Cladophora sp.* par des microorganismes après la sénescence pourrait aussi être un mécanisme d'enrichissement (Moran et Hodson, 1994). En revanche, la réduction de la biomasse des lemnaçées et des cératophylles en automne et en hiver ne semble pas provoquer d'augmentation du COD : la matière organique est peut-être alors séquestrée dans les sédiments sous forme particulière. La quantité de matière organique apportée aux sédiments à la sénescence va dépendre des végétaux car ils ne contiennent pas tous le même pourcentage de matière organique (*Cladophora sp.* : 53 ± 8 %, lemnaçées : 81 ± 4 % ; cératophylles : 83 ± 3 % et *P. australis* 94 ± 1 %)

Aucune différence n'est visible entre les bassins plantés et non plantés car proportionnellement il y a plus de végétaux opportunistes. Ces variations sont contraires aux résultats de différentes études sur les ZHA

montrant que la teneur en COD peut diminuer au printemps et en été en raison de la photodégradation et de la biodégradation (Bowen *et al.*, 2020 ; Hansen *et al.*, 2016 ; Lee et Hur, 2014 ; Mostofa *et al.*, 2007), qui sont des processus majeurs dans les milieux aquatiques. La photodégradation et la biodégradation sont peut-être masquées par l'exsudation des végétaux. Cependant, durant l'automne et l'hiver, ces deux mécanismes, même si leurs efficacités sont amoindries, pourraient être la cause de la diminution des teneurs en COD dans les bassins. Le suivi de la modification des propriétés optiques (absorbance et fluorescence) de la MOD est un bon outil pour observer la présence de ces mécanismes et pour la caractériser.

7.1.2. Les spectres UV-visible

Les spectres UV-visible fournissent des informations sur les caractéristiques de la MOD dans les bassins après avoir calculé les indices $S_{275-295}$, E2/E3 et $SUVA_{254}$. Les valeurs moyennes de $SUVA_{254}$ pour l'entrée et la sortie étaient comprises entre 2,1 et 2,9 $L \cdot mg^{-1} \cdot C^{-1} \cdot nm^{-1}$ (Tableau 7-2).

Tableau 7-2 : Variations des indices UV-visible $S_{275-295}$ (nm^{-1}), E2/E3 et $SUVA_{254}$ ($L \cdot mg^{-1} \cdot C^{-1} \cdot nm^{-1}$) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
$S_{275-295}$ (nm^{-1})	0,015 $\pm 0,002^a$	0,015 $\pm 0,002^a$	0,016 $\pm 0,002^a$	0,015 $\pm 0,002^a$	0,015 $\pm 0,001^a$	0,016 $\pm 0,001^a$	0,016 $\pm 0,001^a$	0,015 $\pm 0,001^a$	0,015 $\pm 0,002^a$	0,016 $\pm 0,002^a$	0,016 $\pm 0,002^a$	0,016 $\pm 0,002^a$
E2/E3	5,0 \pm 1,7 ^a	5,1 \pm 1,6 ^a	5,5 \pm 1,9 ^a	5,1 \pm 1,7 ^a	5,1 \pm 0,5 ^a	5,4 \pm 0,6 ^a	5,5 \pm 0,8 ^a	5,2 \pm 0,4 ^a	5,7 \pm 1,5 ^a	5,6 \pm 1,0 ^a	5,6 \pm 1,1 ^a	5,6 \pm 1,0 ^a
$SUVA_{254}$ ($L \cdot mg \cdot C^{-1} \cdot nm^{-1}$)	2,2 \pm 0,5 ^a	2,2 \pm 0,3 ^a	2,0 \pm 0,3 ^a	2,1 \pm 0,4 ^a	2,2 \pm 0,4 ^a	2,0 \pm 0,5 ^a	2,1 \pm 0,5 ^a	2,2 \pm 0,4 ^a	2,8 \pm 1,3 ^a	2,9 \pm 1,0 ^a	2,8 \pm 0,8 ^a	2,8 \pm 0,8 ^a

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul des moyennes de 2019.

Ce rapport décrit l'hydrophobicité de la MOD dans l'eau ; une valeur de $SUVA$ supérieure à 4 indique qu'un composé est principalement hydrophobe et qu'il contient des cycles aromatiques, tandis qu'une valeur inférieure à 3 illustre un composé principalement hydrophile (Sillanpää, 2014). La MOD avec une absorbance spécifique inférieure à 2 contient moins de 20% d'aromaticité (Weishaar *et al.*, 2003) et donc la MOD à l'entrée et à la sortie des bassins est pauvre en composés aromatiques. Il n'y a pas de différence significative entre l'entrée et la sortie des bassins et selon les saisons (Annexe 21). Comme cet indice est dépendant du COD (A_{254}/COD) et que les teneurs en COD sont plus élevées à la sortie qu'à l'entrée pendant le printemps et l'été (Figure 7-1), $SUVA_{254}$ devrait diminuer pendant ces saisons. Cependant, le COD que libère les végétaux par exsudation (Amorim *et al.*, 2019 ; Dong *et al.*, 2019 ; Gross *et al.*, 2003) ou lorsqu'ils sont dégradés par des microorganismes peut contenir certains composés aromatiques (Maie *et al.*, 2006 ; Nishimura *et al.*, 2012 ; Osborne *et al.*, 2007 ; Pellerin *et al.*, 2010 ; Yuan *et al.*, 2020), représentés par A_{254} , ce qui contrebalance le ratio. Ce COD lessivé dépend de l'espèce ; il peut différer, par exemple, par sa couleur et son rapport C/nutriments (Cuassolo *et al.*, 2011), par son pourcentage de matière de type humique et sa photoréactivité (Cuassolo *et al.*, 2016) et par son pourcentage de protéines, d'acides aminés et de sucres (Qu

et al., 2013a). Le COD des macrophytes est moins aromatique que le COD d'origine terrestre mais présente une aromaticité similaire ou supérieure à celle du COD du phytoplancton (Qu *et al.*, 2013a). Les matières labiles fraîchement lessivées des plantes et des algues ont une absorbance spécifique inférieure à 2,5 L.mg C⁻¹ nm⁻¹ (Hansen *et al.*, 2016), donc il y a très peu de composés aromatiques libérés par les végétaux aquatiques.

S₂₇₅₋₂₉₅ et E2/E3 sont négativement corrélés avec le poids moléculaire (Helms *et al.*, 2008). Ils ne sont pas significativement différents entre la sortie et l'entrée quelles que soient les saisons (Annexe 21), ce qui suggère qu'il n'y a pas d'altération de la MOD. Lorsque ces deux indices augmentent, cela peut être dû à la photodégradation, qui dégrade principalement les composés de haut poids moléculaire (Lee et Hur, 2014). L'expérience de photodégradation de 24 heures menée en laboratoire avec une lampe UV sur l'effluent de la STEU a permis de valider cette hypothèse (Tableau 7-3). Après 24 h d'exposition avec une lampe UV, S₂₇₅₋₂₉₅ et E2/E3 ont augmenté de 0,0178 à 0,0227 et de 6,0 à 7,8, respectivement. En revanche, une diminution de ces deux facteurs serait due à la biodégradation, qui dégrade plus facilement les composés de faible poids moléculaire (Hansen *et al.*, 2016 ; Pinney *et al.*, 2000 ; Sardana *et al.*, 2019).

Tableau 7-3 : Variations de S₂₇₅₋₂₉₅ (nm⁻¹) et E2/E3 durant l'expérience de photodégradation de 24 h. Nombre de réplicats : 3.

	TO	2 h	12 h	24 h
S ₂₇₅₋₂₉₅ (nm ⁻¹)	0,0178±0,0004	0,0184±0,0004	0,0204±0,0002	0,0227±0,0002
E2/E3	6,0±0,1	6,4±0,2	6,4±0,1	7,8±0,2

Ainsi, l'absence de variation de ces indices entre la sortie et l'entrée des bassins suggère (i) que les deux processus ne sont pas présents au sein des bassins ou (ii) que les actions des deux processus sont de mêmes intensités, ce qui les stabilisent. Les indices UV-visible montrent certaines limites pour expliquer les processus subis par la MOD (Hansen *et al.*, 2016), limites que la fluorescence synchrone pourrait permettre de dépasser.

7.1.3. Les spectres de fluorescence

Trois pics de fluorescence sont observés dans le spectre de fluorescence synchrone de B1E lorsque la ZRV est alimentée par des eaux usées traitées (Figure 7-3) : le pic 1 (max à λ_{ex} = 270-290 nm) est associé à des substances de type protéique, le pic 2 (max à λ_{ex} = 320 nm) est attribué aux acides fulviques et le pic 3 (max à λ_{ex} = 350-360 nm) est attribué aux acides humiques (Hur *et al.*, 2008). Pour l'eau provenant des RUTP les profils des eaux pluviales et des eaux souterraines sont similaires avec un pic 1 et un pic 3. Globalement, ces pics peuvent être associés à cinq fluorophores, déterminés par déconvolution. Leurs longueurs d'onde caractéristiques sont 280 nm (F1), 310 nm (F2), 340 nm (F3), 355 nm (F4) et 370 nm (F5). F1 est associé aux substances de type protéique et F2 à F5 aux substances de type humique. Pour observer les changements que la MOD fluorescente a subi, les résultats suivants traiteront uniquement des campagnes avec des eaux usées traitées.

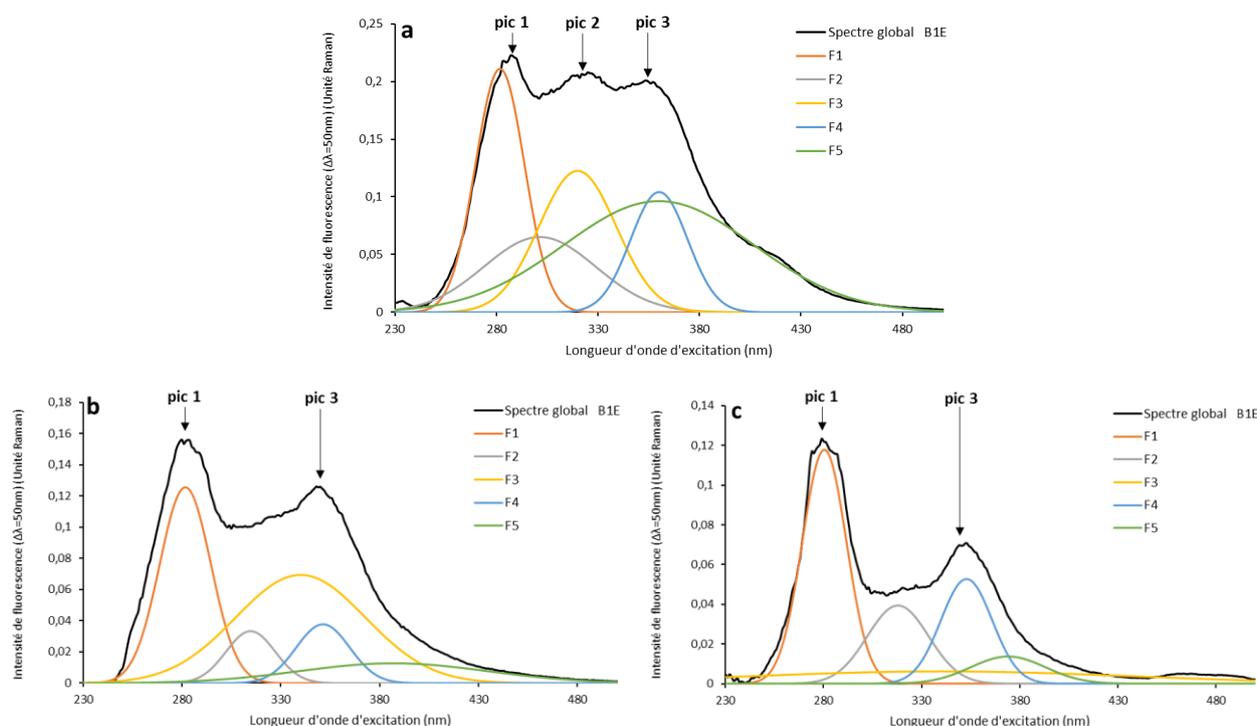


Figure 7-3 : Spectres de fluorescence synchrone de la MOD en entrée de B1 alimenté par des (a) effluents de STEU, (b) des eaux pluviales et (c) des eaux souterraines.

Le spectre obtenu à l'entrée de la ZRV avec les eaux usées traitées présente le profil typique d'un effluent de STEU (Hur *et al.*, 2008). Il y a une diminution de l'intensité de fluorescence au cours des saisons entre l'entrée et la sortie (Figure 7-4), mais elle est moins prononcée en hiver pour les composés de type humique (F2+F3+F4+F5) comparé au printemps ou à l'été (Tableau 7-4).

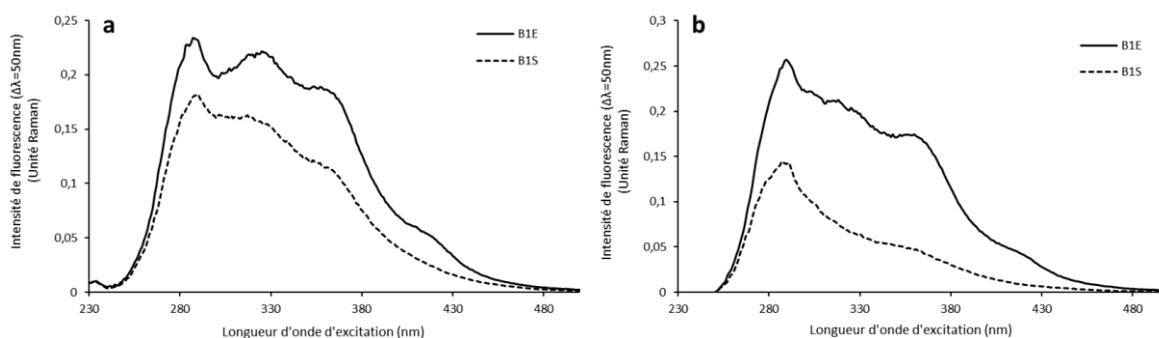


Figure 7-4 : Spectres de fluorescence synchrone de (a) B1E et (b) B1S en hiver (date de prélèvement : 05/02/2020) et en été (date de prélèvement : 17/06/2020).

Tableau 7-4 : Rendements d'élimination des fluorophores en fonction des saisons pour les trois bassins et les trois années lorsque la ZRV était alimentée par des eaux usées traitées. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 8 (hiver), 12 (printemps), 22 (été) et 12 (automne). Des lettres différentes pour des valeurs d'une même colonne montrent des différences significatives ($p < 0,05$).

	F1 (type protéique)	F2+F3+F4+F5 (type humique)
Hiver	10±15 ^a	22±16 ^a
Printemps	0±23 ^a	44±8 ^c
Été	0±35 ^a	36±11 ^{bc}
Automne	13±21 ^a	27±13 ^{ab}

La photodégradation est un processus majeur pouvant modifier les caractéristiques de la MOD (Chupakova *et al.*, 2018 ; Lee et Hur, 2014 ; Porcal *et al.*, 2015 ; Sardana *et al.*, 2019). Les substances de type protéique sont moins sensibles à la photolyse que les substances de type humique, car leur fluorescence a diminué de 30% au cours de l'expérience de photolyse de 24 h avec la lampe UV, contre 76% pour la fluorescence des substances de type humique (Figure 7-5).

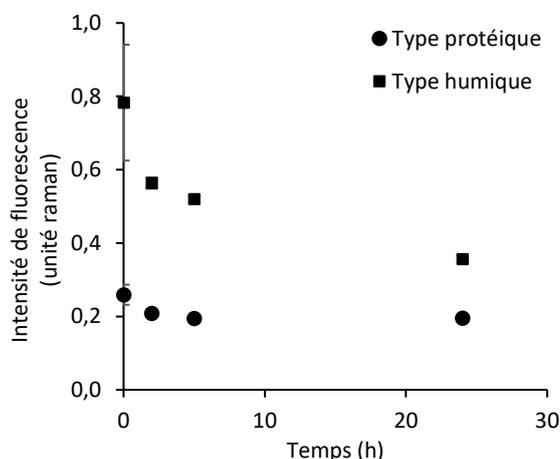


Figure 7-5 : Intensité de fluorescence des substances de type protéique et humique durant l'expérience de photolyse de 24 h avec une lampe UV. Nombre de réplicats : 3.

Afin d'être plus réaliste concernant les conditions d'irradiation, une expérience avec une lampe solaire pendant 48 h a été réalisée. Dans ces conditions, le spectre de fluorescence synchrone recueilli à la fin de l'expérience pour l'échantillon d'été est proche du spectre recueilli à la sortie de B1 (Figure 7-6b). Pour l'échantillon d'hiver, l'effet de photolyse observé en laboratoire était plus fort que celui observé sur le terrain (Figure 7-6a).

Après 24 h d'exposition, les intensités de fluorescence de F1 et (F2 + F3 + F4 + F5) ont diminué respectivement de 25 et 54 % pour l'échantillon d'hiver et de 14 et 58 % pour celui d'été et lorsque le temps d'exposition a été prolongé de 24 heures supplémentaires, l'intensité pour les deux catégories a encore diminué de 8 et 10 % et de 14 et 10 %. Ainsi, le taux de diminution de l'intensité de fluorescence pour les fluorophores n'est pas constant et tend à diminuer avec l'allongement du temps d'exposition.

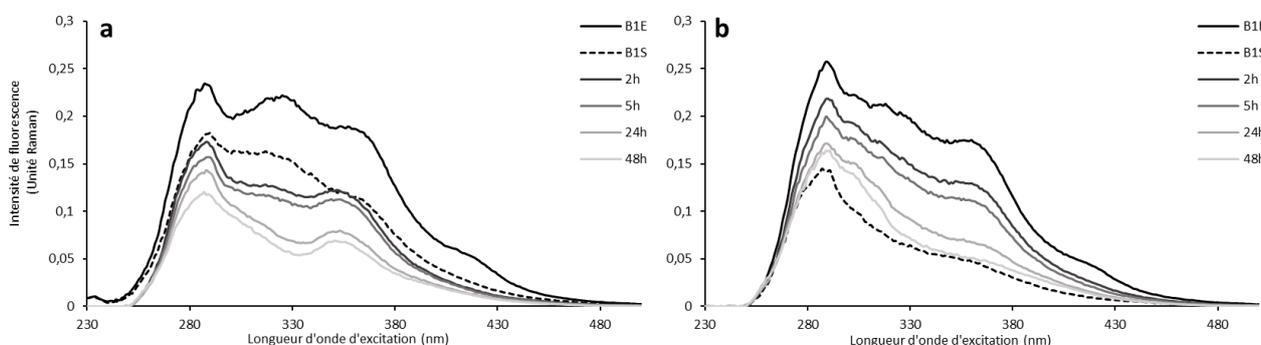


Figure 7-6 : Evolution de la MOD fluorescente au cours d'une expérience de photolyse de 48 h avec une lampe solaire sur B1E prélevé (a) en hiver et (b) en été. Il y avait cinq temps d'échantillonnage, t0, qui correspondaient à B1E sans rayonnement, 2 h, 5 h, 24 h et 48 h.

Les composés protéiques seraient moins sensibles au processus d'élimination de la ZRV que les fluorophores fulviques et humiques. Il n'est pas possible d'extrapoler cela à toutes les zones humides artificielles car l'inverse peut également exister (Sardana *et al.*, 2019). Clark *et al.* (2020), Hur *et al.* (2011a) et Mostofa *et al.* (2007) montrent que la diminution de l'intensité de fluorescence des composés humiques est plus importante que celle des composés protéiques après une période de photolyse et Liu *et al.* (2019) expliquent que tous ces composés sont sensibles au rayonnement solaire mais que les substances protéiques sont également biolabiles. La diminution de l'intensité des fluorophores provient soit de la transition de la MOD fluorescente en MOD sans propriétés optiques particulières, soit de l'oxydation totale de ces molécules en CO₂ (Ward et Cory, 2016), soit de la transformation en CH₄ par fermentation.

La MOD libérée par les plantes aquatiques au printemps et en été (Figure 7-1) ne semble pas modifier le spectre de fluorescence. De nombreuses études (Castillo *et al.*, 2010 ; Liu *et al.*, 2018b, 2019, 2016) ont montré que la matière labile fraîche lessivée des plantes et des algues est composée principalement de glucides, qui sont des substances relativement hydrophiles et peu aromatiques. La quantité de substances humiques libérées semble négligeable. Aucune expérience de lixiviation n'a été réalisée avec les végétaux se développant dans la ZRV, il est donc difficile de conclure sur ce sujet. En revanche durant la décomposition des algues en été, l'intensité de fluorescence des composés protéiques en sortie a parfois dépassé celui en entrée (Figure 7-7) mais cela n'a pas été observé lors de la sénescence des autres végétaux. Selon Fu *et al.* (2021), la proportion de composés fluorescents de type protéique est plus importante que ceux de type humique dans les algues contrairement aux macrophytes ce qui expliquerait peut-être cette absence de pic lors de la dégradation des autres végétaux. De plus, lors de la décomposition de *Cladophora sp.* de l'indole et du 3-méthylindole, des métabolites du tryptophane qui fluorescent à λ_{ex} : 280 nm, sont retrouvés en solution (Peller *et al.*, 2014).

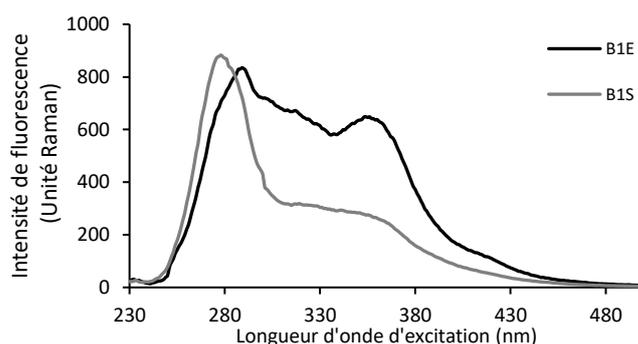


Figure 7-7 : Spectres de fluorescence synchrone de B1E et B1S (date : 28/07/2020).

La photolyse joue un rôle important dans la transition de la MOD fluorescente dans les eaux usées traitées et dépend de la saison, car pendant les périodes les plus ensoleillées, les composés humiques sont plus facilement éliminés qu'en hiver. Les UV-B et les UV-A jouent un rôle prédominant dans la photodégradation des constituants de type protéique et humique ; l'impact de la lumière visible est négligeable (Zhang *et al.*, 2022). D'après Zhang *et al.* (2022), l'élimination des composants de type protéique

pourrait être attribuée à une photolyse indirecte impliquant l'état excité triplet de la MOD (³MOD*) et ceux de types humiques à la photolyse directe.

7.2. Le carbone inorganique dissous (CID)

Contrairement au COD, le CID n'est pas sensible à la biodégradation ou à la photodégradation. Les teneurs en sortie sont inférieures à celles en entrée pour les trois années (Tableau 7-5). Le CID s'appauvrit en sortie des bassins (Figure 7-8) durant les quatre saisons mais cela est plus marqué au printemps et en été.

Tableau 7-5 : Variations des teneurs en CID (mg.L⁻¹) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes (p < 0,05).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
DIC (mg.L ⁻¹)	74±7 ^a	61±12 ^b	63±8 ^b	62±6 ^b	72±10 ^a	58±19 ^b	63±10 ^b	55±9 ^b	71±19 ^a	65±2 ^b	67±19 ^b	70±15 ^b

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul des moyennes de 2019.

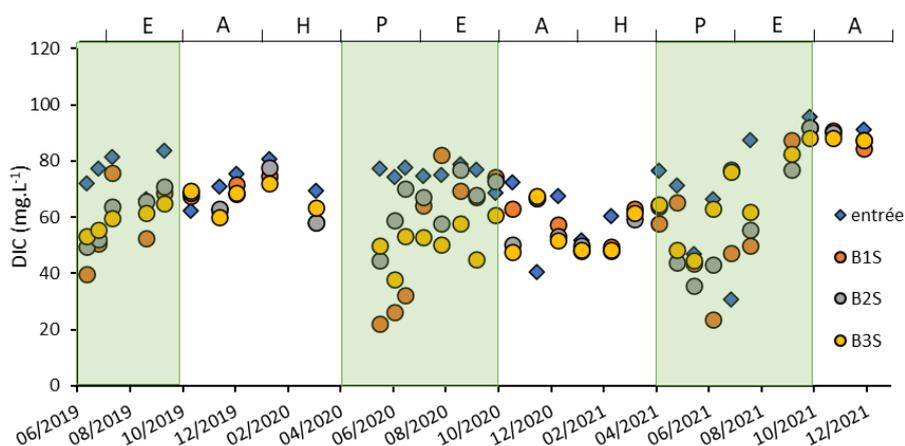


Figure 7-8 : Variations des teneurs en CID entre l'entrée et la sortie des bassins. Zones vertes : activité maximale des végétaux aquatiques. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

Comme le pH moyen (entre 2019 et 2021) dans les bassins est de 8 (B1 : 8,0±0,4, B2 : 8,0±0,4 et B3 : 8,0±0,4), le DIC, dont la forme est dépendante du pH, est principalement constitué de bicarbonate, HCO₃⁻, et de CO₂ (Figure 7-9).

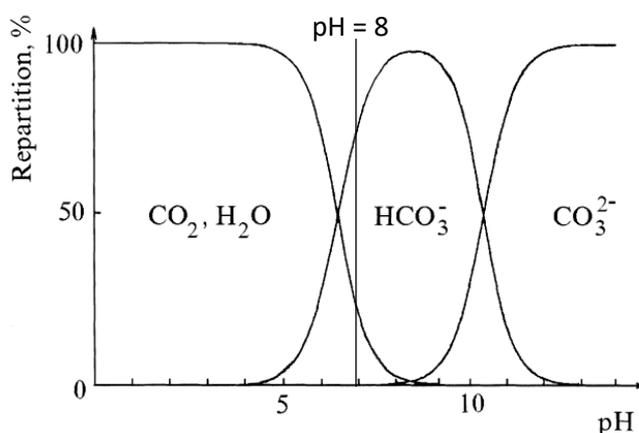


Figure 7-9 : Répartition relative du CID en fonction du pH (Pismenskaya et al., 2022).

La diminution du CID pourrait être due aux végétaux submergés car lors de la photosynthèse ils vont utiliser le CO₂ mais aussi le HCO₃⁻ comme source de carbone pour la production de sucres. Le transport du HCO₃⁻ demande plus d'énergie (Poschenrieder *et al.*, 2018). Un fait intéressant est que le calcium (Ca) est corrélé à la concentration en CID (Tableau 7-6) et il suit les mêmes variations avec une diminution plus importante au printemps et en été (Figure 7-10). Lors de l'assimilation du HCO₃⁻, les végétaux aquatiques peuvent se recouvrir d'une couche de carbonate de calcium (calcification) par précipitation avec le Ca en solution (Winter, 1997). Ce processus d'assimilation-précipitation est répandu chez les charophytes lorsque les concentrations de HCO₃⁻ sont élevées et que les concentrations de CO₂ dans l'eau sont faibles ou intermédiaires (McConnaughey, 1991). Ce phénomène a été observé dans les bassins principalement avec les cératophylles. La précipitation pourrait aussi être induite par des bactéries (Kumari *et al.*, 2016 ; Song *et al.*, 2022) dont l'activité est dépendante de la température. Outre la précipitation, la diminution du Ca pourrait aussi être causée via l'assimilation par les végétaux (voir section 7.6).

Tableau 7-6 : Corrélation (Spearman) entre Ca et CID. Nombre de mesures (n) : 978. * représente une valeur significative (p < 0,001).

Variables	Ca	CID
Ca	1	
CID	0,773*	1

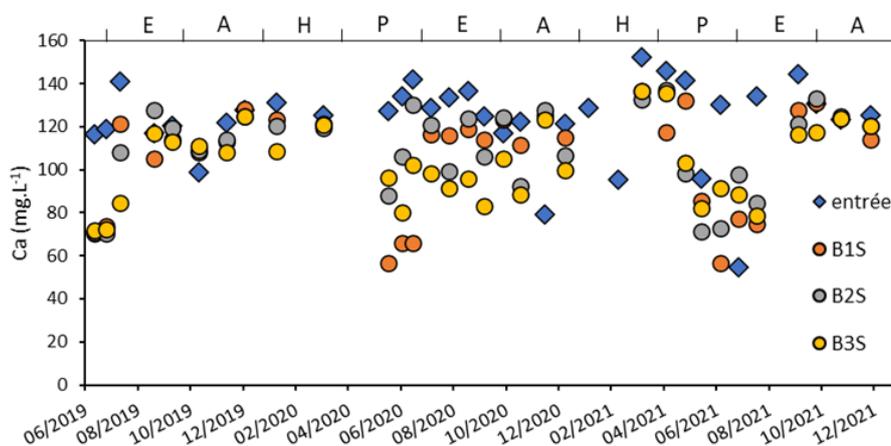


Figure 7-10 : Variations des teneurs en Ca entre l'entrée et la sortie des bassins. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

La précipitation du carbonate de calcium pourrait intervenir dans l'élimination des ETM via des mécanismes de coprécipitation (voir section 8.4).

7.3. L'azote

Les teneurs en TN, NO₃⁻, NH₄⁺ et NO₂⁻ diminuent entre l'entrée et la sortie des trois bassins sauf pour NH₄⁺ en 2021 (Tableau 7-7). Les valeurs en TN et NO₃⁻ sont plus élevées en entrée des bassins en 2021 par rapport à 2019 et 2020 car la zone a été alimentée avec 48 % de RUTP et 52 % de STEU. Le NO₃⁻ et NH₄⁺ sont les formes de l'azote analysées les plus présentes dans les bassins.

Tableau 7-7 : Variations des teneurs en TN, NO₃⁻, NO₂⁻ et NH₄⁺ (mg.L⁻¹) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les

valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
TN (mg.L ⁻¹)	2,3±0,4 ^a	1,2±0,4 ^b	1,2±0,3 ^b	1,1±0,3 ^b	2,8±1,3 ^a	1,8±1,0 ^b	1,3±0,5 ^b	1,1±0,4 ^b	7,4±6,0 ^a	2,9±1,6 ^b	2,8±1,5 ^b	2,6±1,2 ^b
NO ₃ ⁻ (mg N.L ⁻¹)	0,9±0,2 ^a	0,20,3 ^b	0,3±0,3 ^b	0,1±0,2 ^b	0,8±0,8 ^a	0,3±0,4 ^b	0,3±0,4 ^b	0,2±0,3 ^b	6,0±6,0 ^a	1,3±1,6 ^b	1,3±1,6 ^b	1,0±1,6 ^b
NH ₄ ⁺ (mg N.L ⁻¹)	0,7±0,4 ^a	0,3±0,1 ^b	0,3±0,2 ^b	0,3±0,1 ^b	1,2±0,4 ^a	1,1±1,0 ^a	0,4±0,3 ^b	0,4±0,2 ^b	1,0±0,4 ^a	1,2±1,0 ^a	1,0±1,0 ^a	1,1±1,0 ^a
NO ₂ ⁻ (mg N.L ⁻¹)	0,1±0,1	< LQ	< LQ	< LQ	0,2±0,1	< LQ	< LQ	< LQ	0,4±0,4	0,1±0,1	0,2±0,1	0,1±0,1

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul des moyennes de 2019.

7.3.1. Le nitrate (NO₃⁻)

Le NO₃⁻ est éliminé plus efficacement à la fin du printemps, en été et au début de l'automne par rapport à l'hiver, au début du printemps et à la fin de l'automne (Figure 7-11 et Figure 7-12). Les concentrations normalisées en NO₃⁻ à la sortie des bassins varient entre 0,1 et 0,2 à la fin du printemps, en été et au début de l'automne ce qui indique une diminution. A l'inverse en hiver, au début du printemps et à la fin de l'automne les valeurs varient entre 0,4 et 1,7 ce qui montre une plus légère diminution voire une augmentation. Les zones de *P. australis* ne semblent pas modifier considérablement les concentrations en NO₃⁻. L'alimentation par les RUTP en 2021 est bien marquée par une augmentation des teneurs en nitrates en entrée des bassins (Figure 7-12)

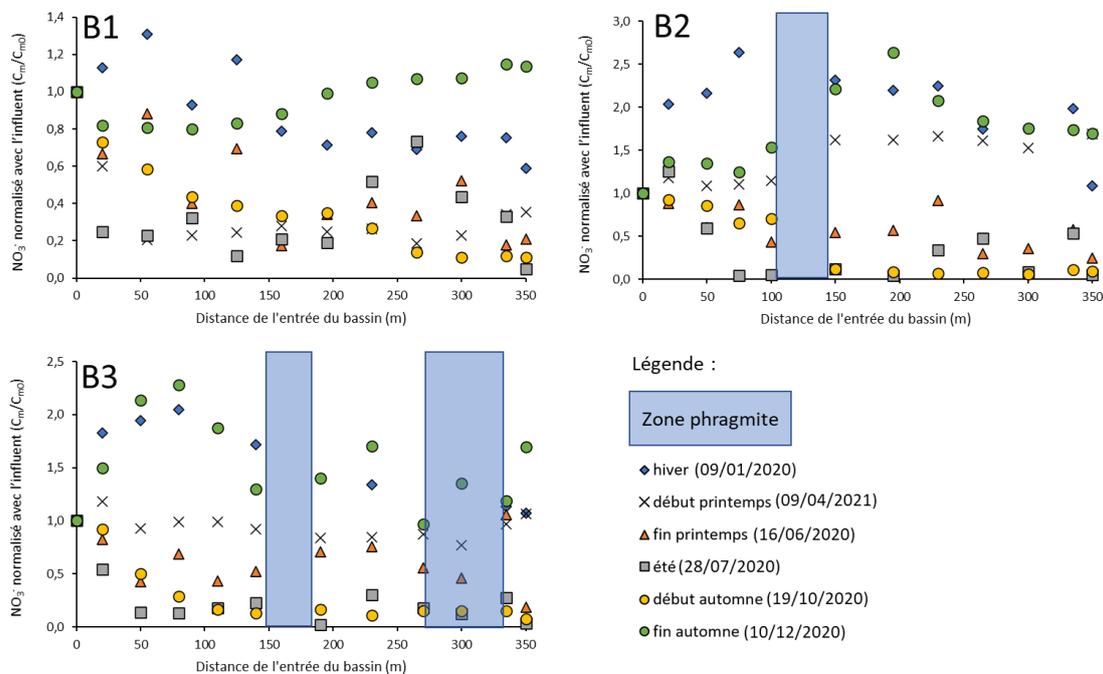


Figure 7-11 : Profil du NO₃⁻ normalisé (Cm/Cm0) réalisé avec le drone aquatique en hiver, au début et à la fin du printemps, en été et au début et à la fin de l'automne 2020. Avec Cm la concentration à une distance m et Cm0 la concentration à la distance m = 0 (entrée du bassin).

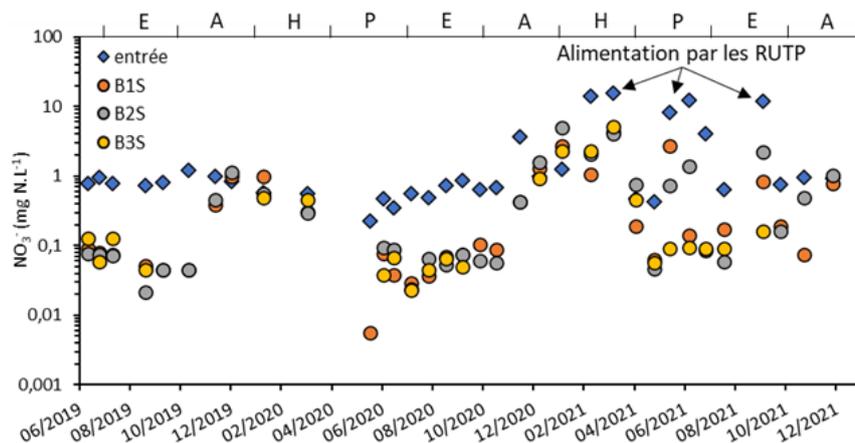


Figure 7-12 : Variations des teneurs en NO_3^- entre l'entrée et la sortie des bassins. Les teneurs en NO_3^- supérieures à 2 mg N.L^{-1} en entrée des bassins indiquent que la ZRV était alimentée par des RUTP. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

La diminution serait due à deux phénomènes, la dénitrification et l'assimilation par les végétaux. Plusieurs genres de bactéries dénitrifiantes ont été retrouvés à la sortie des bassins ($> 1\%$ de l'abondance relative) *Acinetobacter*, *Arcobacter*, *Comamonas*, *Flavobacterium*, *Fluviicola*, *Hydrogenophaga*, *Rhodobacter* et *Rhodoferrax* (Yang *et al.*, 2022). Comme la température est un facteur environnemental clé qui régule l'activité des bactéries dénitrifiantes (Kadlec et Reddy, 2001 ; Mietto *et al.*, 2015), elles sont plus actives à la fin du printemps, en été et au début de l'automne. La teneur en oxygène dissous est aussi un paramètre essentiel car la dénitrification serait optimale en dessous de $0,5 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ (Hocaoglu *et al.*, 2011) même si certaines bactéries sont capable de réaliser la dénitrification aérobie. Les teneurs en oxygène dissous sont minimales :

- durant la nuit lorsque la respiration par les végétaux est importante,
- quand les végétaux flottants empêchent le brassage par le vent et la pénétration des rayons du soleil pour la photosynthèse des végétaux submergés,
- lorsque les végétaux morts sont dégradés par les microorganismes,
- lorsque la température de l'eau augmente.

Globalement la colonne d'eau est mieux oxygénée à la fin de l'automne, en hiver (peu de végétaux dégradés et faible température) et au début du printemps (début de développement des algues et des cératophylles) ce qui limite ce mécanisme. Selon Erler *et al.* (2008) la dénitrification est un mécanisme majeur dans les ZRV. D'autres types de bactéries permettraient de réduire la quantité de NO_3^- au profit de NH_4^+ dans les bassins en utilisant la voie de la réduction dissimilatrice du nitrate (Dong *et al.*, 2009) ; le genre *Desulfobulbus* a été retrouvé dans B1 à de rares occasions ($> 1\%$ abondance relative). Les végétaux aquatiques contribueraient faiblement à l'élimination du NO_3^- dans les bassins au printemps et en été (voir 7.3.2). Lorsqu'il y a une augmentation entre l'entrée et la sortie cela serait dû à la nitrification de l'ammonium.

7.3.2. L'ammonium (NH_4^+)

Les trois années sont différentes concernant l'élimination de NH_4^+ (Figure 7-13). En 2019, il est éliminé quelle que soit la saison, en 2020 les teneurs en sortie de B1 sont supérieures par rapport à l'entrée durant l'automne et cela se poursuit en hiver 2021. Dans cette même année, NH_4^+ est libéré dans B2 et B3 dès la fin du printemps et par B1 à partir de l'automne.

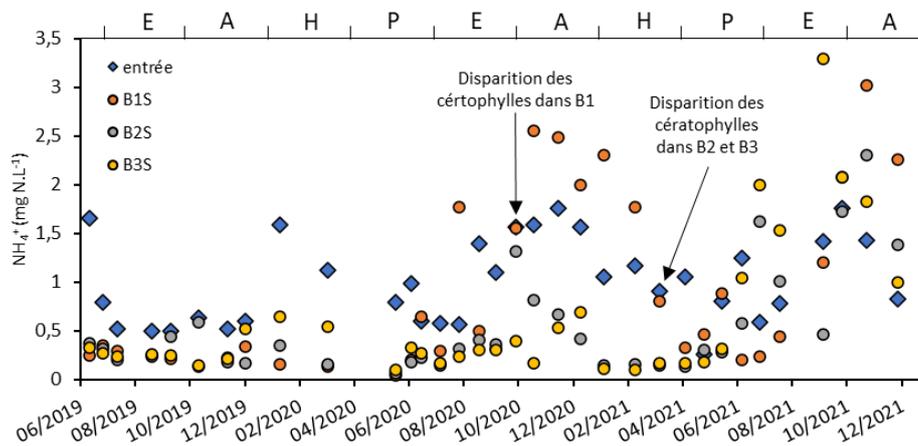


Figure 7-13 : Variations des teneurs en NH_4^+ entre l'entrée et la sortie des bassins. Les teneurs en NO_3^- supérieures à 2 mg N.L^{-1} en entrée des bassins indiquent que la ZRV était alimentée par des RUTP. Les lettres en majuscule sur l'axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises suite à ces variations :

(i) L'élimination est due aux bactéries par anammox et nitrification. Des bactéries spécifiques interviennent dans ces deux processus :

- les genres *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrospira*, *Nitrococcus* et *Nitrobacter* pour la nitrification,
- le phyla *Planctomycetes* pour l'anammox.

Ces bactéries étaient peu représentées la sortie des bassins (voir section 10.1) donc la transformation de NH_4^+ par les bactéries semble limitée.

(ii) La volatilisation ammoniacale permet d'éliminer NH_4^+ . Dans les bassins, le pH est bien tamponné (pH proche de 8) ; par conséquent, la perte de NH_4^+ par volatilisation est négligée puisqu'elle nécessite généralement un niveau de pH supérieur à 9,3 (Vymazal, 2007).

(iii) Les végétaux diminuent la quantité de NH_4^+ dans la colonne d'eau par prélèvement mais ils l'augmentent après la sénescence lorsqu'ils sont dégradés par les microorganismes par ammonification (transformation de l'azote organique en NH_4^+). La diminution est présente au printemps et en été lorsque les végétaux se développent et il y a bien une augmentation à cause de l'ammonification par rapport à l'entrée en automne 2020 à la sortie de B1 et en 2021 pour tous les bassins. Mais pourquoi les teneurs ont diminué en 2019 et dans B2 et B3 en 2020 durant l'automne ?

La différence majeure est la présence ou l'absence de cératophylles dans les bassins durant ces épisodes. Les cératophylles sont au maximum de leur croissance en août. Ensuite la biomasse diminue et

elles entrent en dormance durant une courte période à la fin de l'automne (Best, 1979 ; Smart, 1980). Lorsqu'elles sont présentes elles peuvent assimiler NH_4^+ et inversement. En octobre 2020 l'augmentation de la hauteur d'eau a provoqué la mort des cératophylles dans B1 qui se sont déposés sur les sédiments et ont été dégradés ce qui a entraîné la libération de NH_4^+ (Figure 7-13). Cette libération s'est prolongée sur plusieurs mois car le temps pour libérer 50 % de l'azote que contient *C. demersum* peut être long (Kufel *et al.*, 2004). De plus, la diminution de la température ralentit la dégradation des cératophylles (Battle et Mihuc, 2000). Dans B2 et B3, les cératophylles ont disparu en mars 2021 (Figure 7-13). En 2021, la densité de cératophylles était faible voire inexistante et la disparition de *Cladophora sp.* en juin/juillet a sûrement entraîné la libération de NH_4^+ qui n'a pas été assimilé par les cératophylles contrairement à 2019. Il n'existe pas d'étude sur la capacité d'absorption de l'ammonium par les cératophylles. Il serait intéressant d'observer les variations de NH_4^+ en fonction des cératophylles durant les prochaines années pour valider cette hypothèse mais la capacité d'absorption de l'azote par les végétaux n'est peut-être pas si importante pour éliminer la quantité totale de NH_4^+ .

Les deux formes d'azote généralement utilisées pour la croissance des végétaux sont NH_4^+ et NO_3^- (Best, 1980 ; Eliašová *et al.*, 2021 ; Tylova-Munzarova *et al.*, 2005). La préférence pour NH_4^+ est commune chez les macrophytes et les algues (Ferguson, 1969 ; Lee *et al.*, 2009 ; Ross *et al.*, 2018) car il demande moins d'énergie pour être assimilé comparé au NO_3^- (Miller et Cramer, 2005). La quantité d'azote absorbée est spécifique à l'espèce végétale (Figure 7-14). Elle est de $28 \pm 9 \text{ mg.g MS}^{-1}$ pour *Cladophora sp.*, de $30 \pm 9 \text{ mg.g MS}^{-1}$ pour *C. demersum*, de $28 \pm 9 \text{ mg.g MS}^{-1}$ pour *C. submersum*, de $27 \pm 11 \text{ mg.g MS}^{-1}$ pour les lemnacées et de $17 \pm 10 \text{ mg.g MS}^{-1}$ pour la totalité de *P. australis* qui contient significativement moins d'azote que les autres espèces.

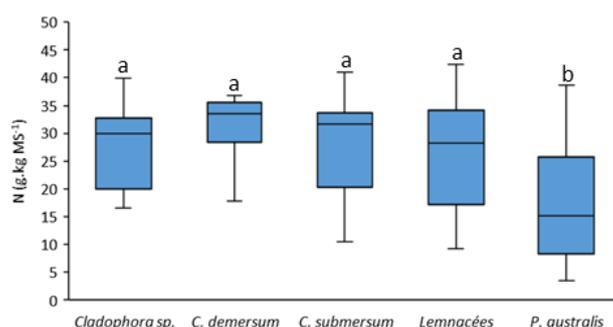


Figure 7-14 : Teneurs en azote dans les différents végétaux aquatiques. Nombre de mesures (n) : *Cladophora sp.* (7), *C. demersum* (5), *C. submersum* (16), Lemnacées (16), *P. australis* (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

Les feuilles et les panicules sont les parties de *P. australis* qui stockent le plus d'azote (Figure 7-15). Ces valeurs d'azote dans les rhizomes pour *P. australis* sont celles observées en été (Figure 7-15) mais avant la période de dormance, l'azote des parties aériennes est transloqué vers les rhizomes pour être utilisé à la saison suivante (Graneli *et al.*, 1992) donc les teneurs sont plus élevées en hiver (Figure 7-16).

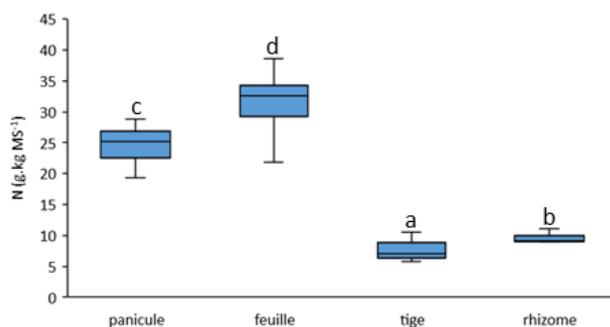


Figure 7-15: Teneurs en azote dans les différents organes de *P. australis*. Nombre de mesures (n) : panicule (12), feuille (19), tige (24), rhizome (8). Des lettres différentes indiquent une différence significative (p < 0,05).

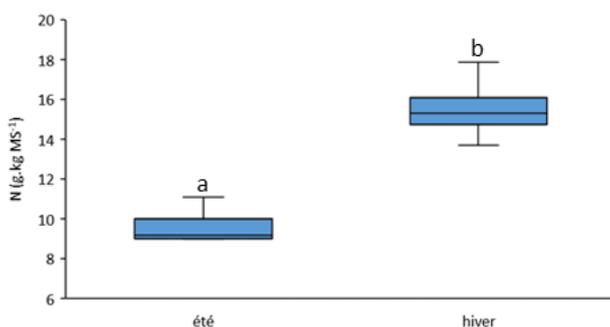


Figure 7-16 : Teneurs en azote dans les rhizomes de *P. australis* en été et en hiver. Nombre de mesures (n) : été (8) et hiver (4). Des lettres différentes indiquent une différence significative (p < 0,05).

Selon les études, la part des végétaux dans l'élimination de l'azote est faible (< 10 % de la quantité d'azote entrant pour une année) (Gumbrecht, 1993 ; Hallin *et al.*, 2015 ; Vymazal et Kröpfungová, 2009) ou modérée (Choudhury *et al.*, 2018 ; He *et al.*, 2012 ; Wu *et al.*, 2013a). La quantité prélevée par les végétaux aquatiques est estimable théoriquement pour 2020 avec le faucardage de 2018/2019. Durant le faucardage, 115 tonnes (masse humide) de végétaux, principalement des cératophylles (ce qui correspond à la végétation de 2020), ont été retirés des bassins, les teneurs en eau de ces végétaux sont d'environ 7,5% (Nikolić *et al.*, 2007), ce qui représente 8,6 t MS total et 2,8 t MS/bassin donc environ 1,4 t MS.ha⁻¹. Ce sont des chiffres retrouvés dans la littérature (Nikolić *et al.*, 2007 ; Steffenhagen *et al.*, 2012). La quantité totale d'azote prélevée pour 2,8 tonnes de cératophylles (*C. demersum* (B1 et B2) ou *C. submersum* (B3)) dans chaque bassin ne dépasse pas 100 g (Tableau 7-8).

Tableau 7-8 : Estimation de la quantité d'azote (g) prélevée par les cératophylles (2,8 tonnes MS). Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : *C. submersum* (11), *C. demersum* (4).

	N
<i>C. demersum</i>	85±24
<i>C. submersum</i>	75±27

Ce calcul ne représente pas tout à fait la réalité car (i) la biomasse des cératophylles n'était pas équirépartie dans tous les bassins comme ils n'ont pas la même morphologie et (ii) ils n'étaient pas l'unique genre mais cela permet d'estimer la contribution des végétaux dans l'élimination de l'azote. D'après les teneurs moyennes dans les eaux en entrée et le débit moyen en 2020, il est possible d'estimer la quantité de

TN (m_{eau}) qui a été délivrée durant cette année puis de calculer le pourcentage de l'assimilation (A) par ces végétaux :

$$m_{eau}(g) = C_{eau} \times Q_{moyen} \times 365 j$$

avec C_{eau} , la teneur moyenne dans les eaux des bassins en entrée en 2020 ($g \cdot m^{-3}$), Q_{moyen} , le débit moyen en 2020 en entrée des bassins (B1 : $1440 m^3 \cdot j^{-1}$, B2 : $1176 m^3 \cdot j^{-1}$ et B3 : $840 m^3 \cdot j^{-1}$).

$$A (\%) = \frac{m_{végétaux}}{m_{eau}}$$

avec $m_{végétaux}$, la quantité totale d'azote absorbé par 2,8 tonnes MS de végétaux (B1 et B2 : *C. submersum* ; B3 : *C. demersum*). D'après cette estimation, l'assimilation de l'azote par les végétaux pour 2020 contribuerait à 10 % de l'élimination de l'azote des bassins (Tableau 7-9). Dans cet exemple, il est supposé que les bassins étaient recouverts par une grande quantité de cératophylles. Or ce n'est pas le cas pour toutes les années (ex : 2021). Un autre processus doit permettre cette diminution car à eux seuls les végétaux ne peuvent pas contribuer à l'élimination de plus de 50 % de NH_4^+ (rendements observés dans B2 et B3 pour 2020).

Tableau 7-9 : Quantité d'azote délivrée dans les bassins en 2020 et le pourcentage d'assimilation des cératophylles pour une année. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types.

	B1		B2		B3	
	Quantité (kg)	Assimilation (%)	Quantité (kg)	Assimilation (%)	Quantité (kg)	Assimilation (%)
Azote	1,2	7 \pm 2	1,0	9 \pm 2	0,7	11 \pm 4

L'absence de bactéries capables de transformer NH_4^+ (anammox et nitrification) en sortie ne veut pas dire qu'il n'y en a pas dans les bassins. Elles peuvent être attachées sur les sédiments ou les végétaux submergés grâce à des biofilms (Han *et al.*, 2018 ; Mu *et al.*, 2020 ; Zhang *et al.*, 2020). Des bactéries spécifiques à l'anammox ont déjà été retrouvées dans les sédiments de zones humides artificielles (Erlor *et al.*, 2008) et la part de l'anammox ne serait pas négligeable (Chen *et al.*, 2019b ; Zhu *et al.*, 2011). L'activité anammox est dépendante de la température mais aussi du carbone libéré par les végétaux (Chen *et al.*, 2019b et He *et al.*, 2012). Donc elle est améliorée en été par rapport à l'hiver lorsque les teneurs en oxygène dissous sont très faibles contrairement à la nitrification où des concentrations supérieures à $1,5 mg \cdot L^{-1}$ sont essentielles (Ye et Li, 2009). Les végétaux submergés pourraient modifier l'activité des bactéries car pendant la journée ils fourniraient de l'oxygène aux bactéries nitrifiantes du biofilm (Eriksson et Weisner, 1999) et la nuit lorsque la respiration serait supérieure à la photosynthèse, cela déclencherait le passage de conditions aérobies à anaérobies, ce qui serait bénéfique pour l'anammox. Même en présence de bactéries nitrifiantes les concentrations en ammonium devraient augmenter en automne et hiver car la vitesse d'ammonification est supérieure à la vitesse de nitrification (Liu *et al.*, 2005). Selon Vymazal (2007), la nitrification reste un mécanisme peu sollicité dans les ZHA où l'oxygène dissous est souvent absent. Le devenir de NH_4^+ est complexe et une analyse des bactéries voir des archées (Yuan *et al.*, 2021) présents sur les sédiments et les végétaux serait extrêmement riche en information.

Lors des trois années, la communauté bactérienne a sûrement évolué dans les bassins avec les fluctuations des hauteurs d'eau, la différence de végétation et la qualité de l'eau. Par exemple les eaux plus riches en nitrates en 2021 ont peut-être favorisé le développement d'une communauté dénitrifiante. Le devenir de l'azote dans les bassins est un mélange de plusieurs mécanismes qui entraîne (i) une modification de la forme de l'azote (nitrification ou réduction dissimilatrice du nitrate), (ii) une élimination (dénitrification, anammox, absorption par les végétaux) ou (iii) une libération (ammonification). L'association entre les microorganismes et les végétaux est primordiale pour son élimination (He *et al.*, 2012 ; Negi *et al.*, 2022) car même si l'assimilation de l'azote par les végétaux est faible, ils peuvent favoriser l'implantation d'une communauté bactérienne.

L'élimination annuelle de TN pour 2020 et 2021 (le calcul n'a pas été réalisé pour 2019 car le suivi a commencé en juin) dans les bassins est de 36 et 61 % pour B1, de 54 et 62 % pour B2 et de 61 et 65 % pour B3. Le plus faible rendement pour B1 en 2020 est causé par les fortes teneurs en ammonium en sortie (disparition des cératophylles et ammonification). Ces rendements sont proches de ceux retrouvés dans la littérature (Kadlec et Wallace, 2009). La ZRV est un dispositif convenable pour parfaire le traitement de l'azote provenant d'eaux usées traitées, d'eaux pluviales et d'eaux souterraines. Qu'en est-il du phosphore ?

7.4. Le phosphore

Le phosphore total (PT) dans les bassins est principalement présent sous la forme PO_4^{3-} . Un test de Wilcoxon a été réalisé pour comparer les teneurs en PT et PO_4^{3-} dans les bassins ($p = 0,1487$ et nombre de mesures (n) = 70) donc cette partie se focalisera sur le PO_4^{3-} . Les concentrations en sortie sont similaires à l'entrée pour 2019 et 2021 et inférieures pour 2020 (Tableau 7-10). La fin du printemps est favorable à un enrichissement en PO_4^{3-} pour 2019 et 2021 (Figure 7-17). En revanche il y a une réduction constante au printemps, en été et en automne pour 2020.

Tableau 7-10 : Variations des teneurs en PO_4^{3-} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
PO_4^{3-} ($\text{mg P}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,4±0,2 ^a	0,4±0,3 ^a	0,6±0,4 ^a	0,6±0,4 ^a	0,5±0,1 ^a	0,4±0,1 ^b	0,4±0,1 ^b	0,4±0,2 ^b	0,3±0,1 ^a	0,3±0,2 ^a	0,3±0,2 ^a	0,3±0,1 ^a

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul de la moyenne de 2019.

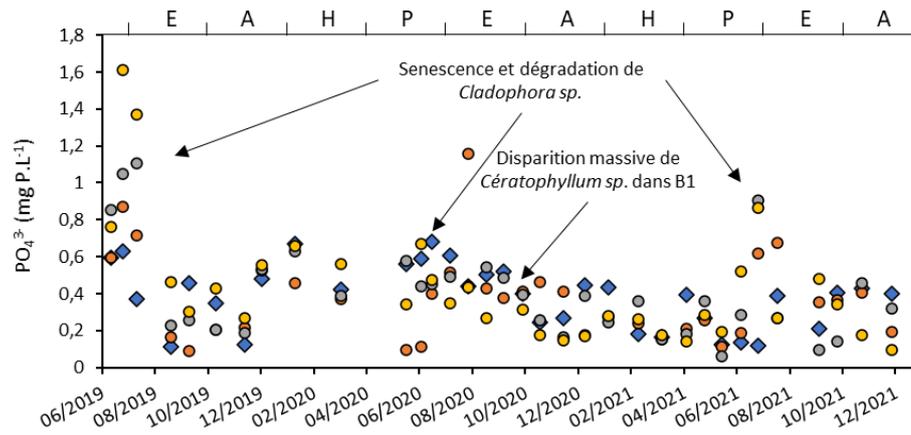


Figure 7-17 : Variations des teneurs en PO₄³⁻ en entrée et sortie des bassins. Les lettres en majuscule sur l’axe des abscisses supérieur signifient : H : hiver, P : printemps, E : été, A : automne.

Le principal mécanisme d’élimination de PO₄³⁻ dans les ZHA est l’absorption par les végétaux. La contribution des microorganismes reste faible (Vymazal, 2007). Pour Vymazal (2007), les végétaux sont les plus efficaces pour éliminer le phosphore au début de la phase de croissance et pour Feijóo *et al.* (2011) et Gao *et al.* (2009) au printemps et à l’automne.

Les végétaux aquatiques n’ont pas la même affinité pour PO₄³⁻ (Song *et al.*, 2017b) ou le même besoin pour croître, ce qui entraîne des variations dans leur capacité à stocker PO₄³⁻ (Güsewell et Koerselman, 2002 ; Jesus *et al.*, 2018). La très grande présence des cératophylles en 2020 par rapport aux deux autres années est la cause de la meilleure efficacité de la ZRV durant cette année car ce sont les végétaux qui absorbent le plus de phosphore (Figure 7-18).

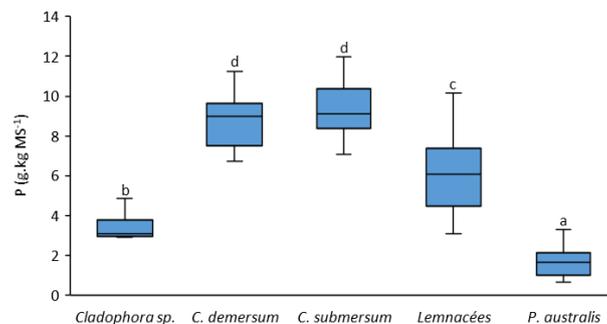


Figure 7-18 : Teneurs en phosphore dans les différents végétaux aquatiques. Nombre de mesures (n) : *Cladophora sp.* (7), *C. demersum* (5), *C. submersum* (16), Lemnacées (16), *P. australis* (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

Pour *P. australis* les panicules et les feuilles stockent le plus de phosphore en été (Figure 7-19). Comme pour l’azote, les teneurs en phosphore dans les rhizomes sont plus importantes en hiver par rapport à l’été (Figure 7-20).

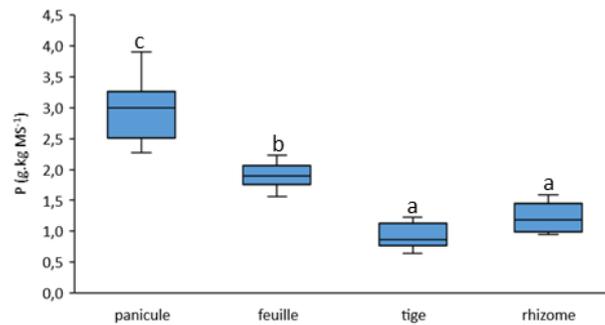


Figure 7-19 : Teneurs en phosphore dans les différents organes de *P. australis*. Nombre de mesures (n) : panicule (12), feuille (19), tige (24), rhizome (8). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

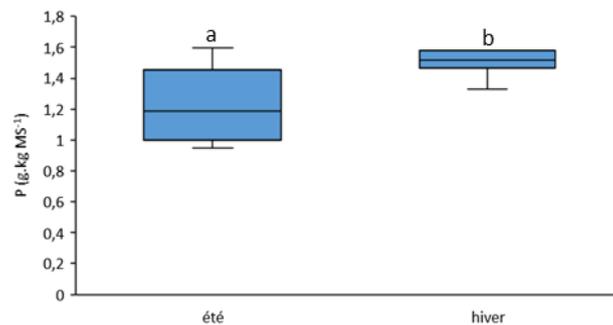


Figure 7-20 : Teneurs en phosphore dans les rhizomes de *P. australis* en été et en hiver. Nombre de mesures (n) : été (8) et hiver (4). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

La vitesse d'absorption de PO_4^{3-} est plus grande pour *Cladophora sp.* que pour *C. demersum* (Auer et Canale, 1982 ; Song *et al.*, 2017b), ce qui peut entraîner une compétition entre ces végétaux lors de la croissance. Au début du printemps la ZRV est une zone de stockage de PO_4^{3-} lorsque les végétaux se développent puis à la fin du printemps une zone de rejet lorsque *Cladophora sp.* entre en sénescence et est décomposé. Dal Ferro *et al.* (2018) ont également signalé une augmentation de la concentration de phosphore en sortie de ZHA, probablement due à la décomposition des végétaux. Ceci est vrai pour 2019 et 2021 car la quantité de *Cladophora sp.* était supérieure aux autres végétaux qui ne pouvaient pas absorber le PO_4^{3-} libéré. La sénescence des autres végétaux en automne ne semble pas augmenter la quantité de PO_4^{3-} dans la colonne d'eau sauf lors de la disparition massive et rapide des *C. submersum* en octobre 2020 dans B1 (Figure 7-17) ; il est possible qu'une grande partie reste accrétée aux sédiments (Knight *et al.*, 2000). La libération de PO_4^{3-} est plus rapide et plus brève que celle de l'azote lors de la dégradation de végétaux aquatiques (Kufel *et al.*, 2004 ; Paalme *et al.*, 2002).

Le pourcentage de phosphore prélevé par les végétaux aquatiques pour l'année 2020 peut être estimé comme pour l'azote. Il serait de 11 ± 4 % pour B1, de 13 ± 4 % pour B2 et de 21 ± 4 % pour B3. D'après Dotro *et al.* (2017) les rendements pour le phosphore ne sont pas élevés pour les ZHA-SS (< 20 %) mais ils pourraient être améliorés si les végétaux étaient retirés avant la sénescence (Baldovi *et al.*, 2021 ; Lu *et al.*, 2009). En 2020 le rendement est de 20 % et en 2021 il est proche de 0 % pour les trois bassins. Le faucardage n'a pas été réalisé entre 2019 et 2022 pour des raisons qui seront expliquées par la suite (voir section 8.4). Le

phosphore reste un élément difficile à éliminer par voie biologique sans utiliser un agent chimique contrairement à l'azote ou au soufre.

7.5. Le soufre

La seule forme de soufre qui a été analysée dans les eaux est le sulfate, SO_4^{2-} (Tableau 7-11). Le sulfate est en plus grande quantité en entrée des bassins en 2021 à cause du changement d'alimentation. Les rendements annuels (2020 et 2021) pour SO_4^{2-} sont de 14 et 19 % pour B1, de 18 % et 20 % pour B2 et 17 % et 24 % pour B3. Les végétaux et les microorganismes ont besoin de soufre pour leur développement et la forme la plus présente dans la nature qu'ils absorbent est SO_4^{2-} (Kopriva *et al.*, 2009). L'assimilation par les végétaux aquatiques serait un premier mécanisme d'élimination mais les concentrations absorbées sont relativement faibles (Figure 7-21), les algues ayant les teneurs les plus élevées. Une étude précédente a montré que l'assimilation contribuait pour moins de 0,3 % à l'élimination de SO_4^{2-} dans les zones humides (Wu *et al.*, 2013b).

Tableau 7-11 : Variations des teneurs en SO_4^{2-} (mg S.L⁻¹) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes (p < 0,05).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
SO_4^{2-} (mg S.L ⁻¹)	18±3 ^a	16±3 ^b	15±4 ^b	15±3 ^b	17±3 ^a	15±4 ^b	14±3 ^b	14±4 ^b	25±8 ^a	20±5 ^b	20±4 ^b	19±7 ^b

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul des moyennes de 2019.

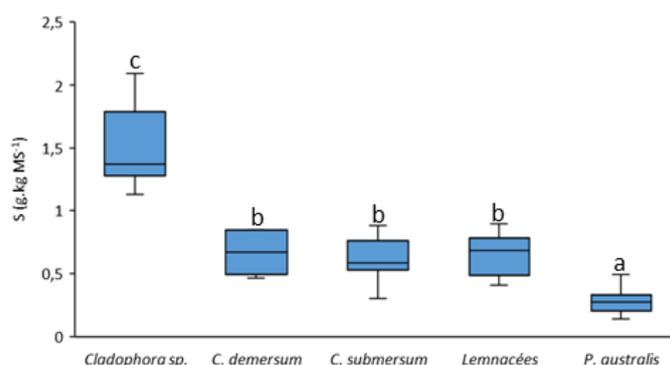


Figure 7-21 : Teneurs en soufre dans les végétaux. Nombre de mesures (n) : *Cladophora sp.* (7), *C. demersum* (5), *C. submersum* (16), Lemnacées (16), *P. australis* (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative (p < 0,05).

La deuxième voie d'élimination serait la réduction du SO_4^{2-} catalysée par les bactéries sulfato-réductrices (BSR) présentes dans l'eau et les sédiments anoxiques. Les BSR gagnent de l'énergie en couplant l'oxydation de composés organiques à la réduction de SO_4^{2-} et libèrent du sulfure (H_2S , HS^- , ou S_2^- , selon le pH). Cette voie est probablement la voie dominante pour l'élimination de SO_4^{2-} (Chen *et al.*, 2016). Le pH de l'eau dans les bassins étant de 8 la forme prédominante est HS^- avec une petite fraction d' H_2S dont les teneurs ont été mesurées en sortie des bassins entre juin et septembre 2020 et 2021 lorsque l'odeur caractéristique d' H_2S était présente (Tableau 7-12) ; les teneurs vont de 0 à 198 ppm. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un détecteur à gaz (MSA ALTAIR® 4XR).

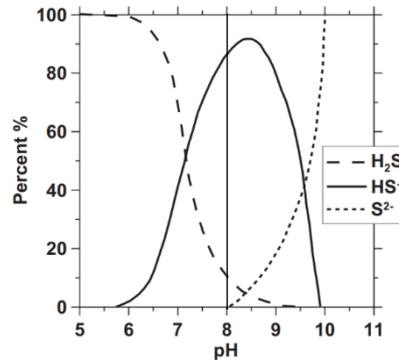


Figure 7-22 : Répartition relative des sulfures en fonction du pH (House et Weiss, 2014).

Tableau 7-12 : Teneurs en H₂S (ppm) en sortie des bassins.

	B1S	B2S	B3S
2019	pas de mesure mais odeur à partir du 25/06/2019		
04/06/2020	Odeur dans B1 mais pas de mesure		
16/06/2020	85	8	0
28/07/2020	176	10	0
19/08/2020	123	110	40
07/09/2020	0	104	12
29/09/2020	0	14	12
19/10/2020	0	0	0
09/06/2021	0	0	198
29/06/2021	0	6	153
22/07/2021	0	10	130
18/09/2021	0	20	30
28/09/2021	0	0	0

La libération de l’H₂S débute en juin lorsque les algues commencent à se décomposer pour se terminer en septembre. Cette décomposition entraîne une anoxie permettant la réduction des sulfates (1) par les BSR mais aussi la libération d’H₂S (2) ou de SO₄²⁻ (3) qui pourra lui aussi être transformé en H₂S (Figure 7-23).

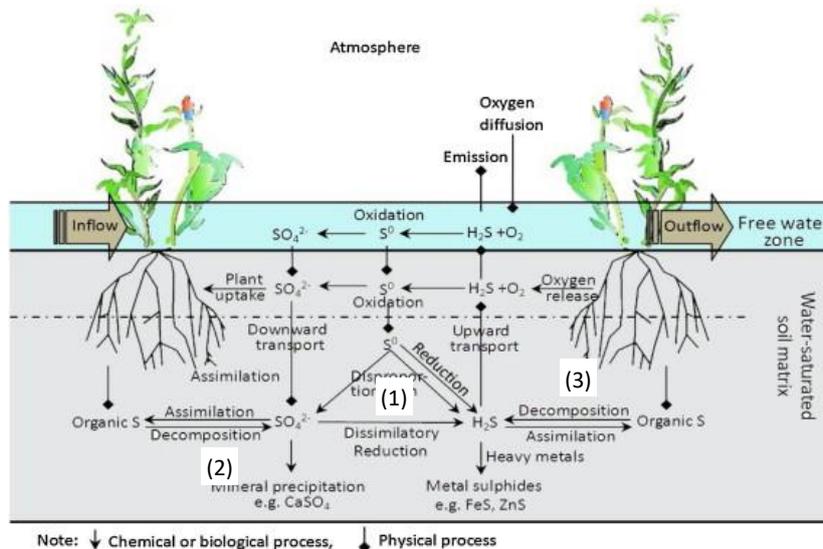


Figure 7-23 : Cycle du soufre dans les zones humides (1) réduction des sulfates et décomposition entraînant la libération de (2) SO₄²⁻ et (3) H₂S (Wu *et al.*, 2013b).

Les teneurs en sortie diffèrent selon les années. En 2020 elles sont plus importantes pour B1 et B2 et en 2021 pour B3. Plusieurs genres de bactéries capable de réduire différentes formes de soufre ont été

retrouvés en sortie des bassins lors de la présence d' H_2S . Les genres *Desulfanicum*, *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrio* et *Desulfobulbus* pour B1 et B2 et le genre *Thermodesulfovibrio* pour B3. A l'inverse des BSR, des genres connus pour oxyder le soufre en utilisant NO_3^- ou O_2 comme accepteur d'électron étaient présents durant cette période : *Allochomatium*, *Chromatium*, *Thiobaca*, *Sulfuricurvum*, *Sulfurimonas*. Des études précédentes ont montré que 41%-90% du S réduit était réoxydé dans les zones humides (Wiessner *et al.*, 2010 ; Wu *et al.*, 2011). Cette réoxydation est visible en sortie des bassins avec des dépôts blanchâtres de soufre élémentaire, S^0 (Figure 7-24).



Figure 7-24 : Dépôts de soufre élémentaire à la sortie de B1 (date de la photographie : 20/06/2020).

La réduction de SO_4^{2-} peut entraîner la précipitation subséquente de sulfures métalliques. Une grande variété de métaux tels que Fe, Zn, Cu, Ni, Cd et Pb peuvent être précipités sous forme de sulfures métalliques (Sheoran et Sheoran, 2006 ; Sobolewski, 1999). Selon Wu *et al.* (2013b) l'élimination des métaux suite à la précipitation avec des sulfures est considérée comme l'un des processus les plus importants impliqués dans la rétention à long terme des métaux dans les eaux usées. Le sulfure d'hydrogène est un polluant hautement toxique et malodorant (avec son odeur caractéristique d'œuf pourri). Il peut endommager plusieurs parties du corps, y compris le système nerveux central, à des concentrations supérieures à 100 ppm (Vikrant *et al.*, 2018 ; Zhang *et al.*, 2019b). La toxicité de H_2S peut entraîner, à des concentrations élevées (≥ 200 ppm), une insensibilité ou la mort par asphyxie (Dong *et al.*, 2018 ; Vikrant *et al.*, 2018). En outre, une brève exposition à H_2S (≥ 50 ppm) ou une exposition prolongée à 5-10 ppm peut entraîner une fatigue olfactive (extinction de l'odorat) et faire perdre à une personne la capacité de détecter de nombreuses substances toxiques, même à des concentrations mortelles (Jiang *et al.*, 2016 ; Yue *et al.*, 2019). Les concentrations retrouvées en sortie des bassins ne sont pas négligeables et peuvent atteindre des seuils de toxicité élevés. Il est préconisé de ne pas approcher ces sorties en été sans masque de protection respiratoire. Le paramètre principal qui contribue au dégagement d' H_2S est la dégradation des algues. Cette libération prouve que des zones d'anaérobies existent au sein de la ZRV en été donc d'autres gaz produits en absence d'oxygène doivent être émis comme du CH_4 et du $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ mais cela n'a pas été mesuré.

7.6. Les métaux alcalins

Les variations de K, Mg et Na dans la ZRV sont minimales pour les trois bassins contrairement au Ca (Tableau 7-13). La modification de l'alimentation en 2021 impacte aussi ces macronutriments.

Tableau 7-13 : Variations des teneurs en K, Mg, Ca, Na (mg.L⁻¹) au cours des trois années entre l'entrée et la sortie des trois bassins. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes (p < 0,05).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
K (mg.L ⁻¹)	19±2 ^a	19±4 ^a	20±4 ^a	20±3 ^a	18±3 ^a	18±2 ^a	18±3 ^a	17±3 ^a	15±3 ^a	14±4 ^a	14±3 ^a	14±3 ^a
Mg (mg.L ⁻¹)	4,2±0,5 ^a	4,0±0,4 ^a	3,9±0,6 ^a	4,0±0,5 ^a	4,7±0,6 ^a	4,9±0,8 ^a	4,7±0,7 ^a	4,5±0,7 ^a	5,0±1,0 ^a	4,8±0,9 ^a	4,9±0,9 ^a	4,9±0,9 ^a
Ca (mg.L ⁻¹)	120±12 ^a	104±21 ^b	106±23 ^b	100±21 ^b	125±15 ^a	106±25 ^b	113±14 ^b	100±13 ^b	123±27 ^a	107±28 ^b	109±25 ^b	109±21 ^b
Na (mg.L ⁻¹)	70±9 ^a	71±14 ^a	71±15 ^a	68±15 ^a	66±12 ^a	67±10 ^a	66±11 ^a	65±13 ^a	51±18 ^a	50±15 ^a	50±16 ^a	49±16 ^a

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul des moyennes de 2019.

Kadlec et Wallace (2009) ont souligné que ces métaux alcalins sont rarement l'objet de préoccupations réglementaires, car dans la plupart des circonstances, ils ne présentent aucune menace de toxicité. Seules des concentrations très élevées de sodium peuvent être toxiques. En outre, ils ont rapporté qu'il y avait peu de changement des concentrations de ces composés entre l'entrée et la sortie de ZHA. Parmi ces quatre éléments, Ca semble être l'élément le plus facilement éliminé (Tableau 7-14).

Tableau 7-14 : Rendements d'élimination des métaux alcalins par des ZHA-SS dont la ZRV de Reims.

	Kadlec et Wallace (2009)	Maine <i>et al.</i> (2009)	Hawkins <i>et al.</i> (1997)	ZRV de Reims (2020/2021)
Ca (%)	21	34	67	15/13
K (%)	6	5	-1	-1/3
Na (%)	9	34	-17	-2/-2
Mg (%)	12	5	30	-1/4

Les rendements pour les trois bassins en 2020 et 2021 varient entre -1 et 3 %, 13 et 15 %, -1 et 4 % et -2% pour K, Ca, Mg et Na. Le calcium est l'élément qui est éliminé tout au long de l'année avec une meilleure efficacité lorsque les végétaux sont présents et cela pourrait être imputé à la respiration qui entraîne la précipitation de carbonate de calcium car les variations de Ca suivent les variations de CID (voir section 7.2). L'absorption par les végétaux pourrait aussi être un mécanisme d'élimination du Ca surtout avec *Cladophora sp.* dont les teneurs moyennes sont de 128±45 g.kg MS⁻¹ et sont significativement supérieures par rapport aux autres végétaux (Figure 7-25).

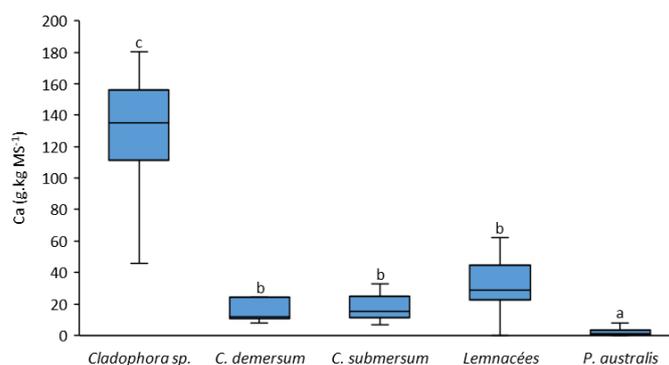


Figure 7-25: Teneurs en Ca dans les végétaux. Nombre de mesures (n) : *Cladophora sp.* (7), *C. demersum* (5), *C. submersum* (16), Lemnacées (16), *P. australis* (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

Mais la part des végétaux dans l'élimination de ces métaux alcalins semble faible au vu des rendements de K, Mg et Na, il est possible que l'absorption de ces éléments (Figure 7-26) soit négligeable par rapport aux teneurs dans les eaux.

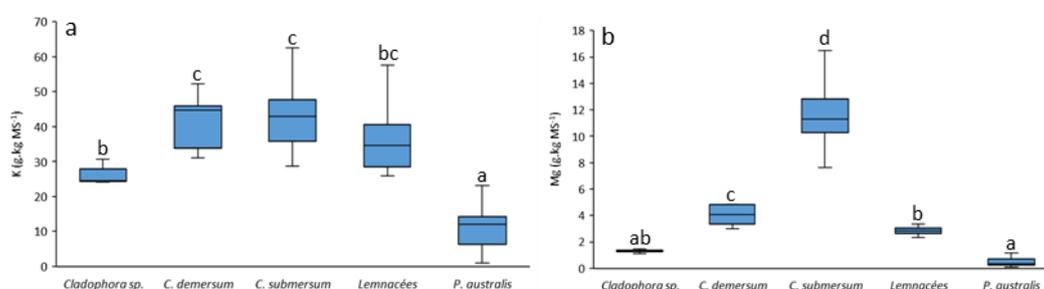


Figure 7-26 : Teneurs (a) en K et (b) Mg dans les végétaux. Nombre de mesures (n) : *Cladophora sp.* (7), *C. demersum* (5), *C. submersum* (16), Lemnacées (16), *P. australis* (67). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

C. submersum est capable d'absorber plus de Mg que *C. demersum*. Jusqu'à présent, les deux espèces de cératophylles n'avaient pas montré de différences dans les éléments absorbés (N, P, S, Ca, K). Les teneurs en Na n'ont pas pu être déterminées dans les végétaux car les blancs (sans échantillon) de minéralisation en contenaient autant que les échantillons.

Conclusion du chapitre

Au sein de la ZRV, les devenir du COD, du CID de l'azote (les concentrations des différentes formes d'azote à la sortie des bassins sont inférieures aux seuils de toxicité présentés dans la section 1.3.1.1), du phosphore, du soufre et des métaux alcalins dépendent des saisons. Les végétaux sont des éléments non négligeables qui influencent les teneurs en sortie via (i) l'apport de matière organique (exsudation et sénescence) pour les microorganismes, (ii) la respiration et la photosynthèse (modification des teneurs en oxygène et précipitation de carbonates) et (iii) l'absorption. Quelles que soient les années, la ZRV contribue à l'élimination de l'azote, des sulfates (attention à la production d' H_2S), des carbonates et du CID et à l'enrichissement en COD. Le phosphore est plus récalcitrant. Selon E2/E3, $SUVA_{254}$ et la pente spectrale $S_{275-295}$, ni les bactéries (biodégradation) ni la lumière du soleil (photodégradation) ne semblent être en mesure de modifier les caractéristiques d'absorption du COD dans la ZRV et ces résultats diffèrent de ceux d'autres études (Pinney *et al.*, 2000 ; Sardana *et al.*, 2019). Les spectres de fluorescence synchrone montrent des

différences entre l'entrée et la sortie, qui peuvent être attribuées à la photolyse (directe ou indirecte) qui est plus importante en été qu'en hiver.

Bien qu'elle n'ait pas été étudiée ici, la biodégradation pourrait également modifier les spectres de fluorescence car les microorganismes peuvent dégrader la MOD biolabile provenant des végétaux comme les protéines et les glucides (Liu *et al.*, 2019) et produire des composés de type humique (Shimotori *et al.*, 2009).

Chapitre 8. Les éléments-traces métalliques (ETM)

Les ETM entrant dans les bassins (ETM analysés : As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) sont susceptibles d'être retenus par précipitation, coprecipitation, sorption et oxydation. Selon leur spéciation chimique dans les sédiments et les variations environnementales (potentiel redox, pH), ils pourraient aussi être libérés par réduction, désorption ou dissolution. Lors du développement des végétaux au printemps et en été une diminution est attendue si l'assimilation est importante mais leur dégradation serait une source potentielle d'ETM. De plus, la ZRV étant construite sur un ancien site d'épandage, le sol utilisé pour étanchéifier les bassins est enrichi en ETM qui pourraient être libérés tout au long de l'année.

Comme la qualité des trois entrées des bassins, B1E, B2E et B3E, est similaire car elles reçoivent la même eau, elles ont été regroupées sous le nom d' « entrée » pour ce chapitre.

8.1. Les ETM dans la colonne d'eau

Le faucardage en 2018/2019 ayant fortement modifié les teneurs en ETM en sortie des bassins durant l'année 2019 (voir section 8.4), il a été décidé de ne pas prendre 2019 en compte. Les teneurs annuelles en sortie des bassins en 2020 et 2021 peuvent être supérieures (As, Fe, Ni), inférieures (Cu, Cr Cd, Fe, Zn) ou égales (Co, Pb, Mn) à celles en entrée (Tableau 8-1). Les concentrations en entrée et en sortie sont de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn et du ng.L^{-1} pour As, Cd, Co, Cr et Pb ; ces valeurs sont proches de celles mesurées dans les eaux naturelles (Gaillardet *et al.*, 2003) et en sortie de STEU (Buseti *et al.*, 2005 ; Cantinho *et al.*, 2016). Il n'y a pas de différence significative entre les sorties donc les différents temps de séjour (B1 < B2 < B3) et la forme des bassins ne modifient pas le devenir des ETM. La performance de la ZRV sur les ETM reste minime et cela a déjà été rapporté pour d'autres ZRV (Crites, 1998 ; Ghermandi *et al.*, 2007). Les faibles teneurs en entrée des bassins pourraient être une explication.

Tableau 8-1 : Teneurs des ETM ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en entrée et en sortie des bassins au cours de l'année 2020 et 2021. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).

	2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
As	0,5±0,2 ^a	0,6±0,2 ^b	0,8±0,4 ^b	1,4±0,7 ^b	0,6±0,2 ^a	1,6±1,2 ^b	1,5±0,5 ^b	1,2±0,7 ^b
Cd	0,03±0,04 ^a	0,01±0,03 ^b	0,01±0,01 ^b	0,01±0,01 ^b	0,03±0,01 ^a	0,01±0,02 ^b	0,01±0,01 ^b	0,01±0,01 ^b
Co	0,9±0,2 ^a	0,8±0,3 ^a	0,7±0,1 ^a	0,6±0,2 ^a	0,7±0,4 ^a	0,7±0,2 ^a	0,6±0,2 ^a	0,6±0,2 ^a
Cr	0,5±0,1 ^a	0,4±0,1 ^b	0,4±0,1 ^b	0,4±0,1 ^b	3,1±4,2 ^a	0,6±0,3 ^b	0,6±0,2 ^b	0,8±0,5 ^b
Cu	3,7±2,2 ^a	2,0±1,9 ^b	1,9±1,7 ^b	1,9±1,6 ^b	5,2±2,3 ^a	3,6±2,7 ^b	3,0±1,6 ^b	2,3±1,3 ^b
Fe	101±29 ^a	79±47 ^b	92±32 ^b	131±74 ^a	73±22 ^a	111±55 ^b	124±55 ^b	108±63 ^b
Mn	20±6 ^a	34±35 ^a	40±36 ^a	24±12 ^a	19±6 ^a	25±19 ^a	27±37 ^a	43±37 ^b
Ni	3,6±0,6 ^a	3,9±0,6 ^a	4,2±0,9 ^b	5,4±2,0 ^b	2,9±0,6 ^a	4,6±1,2 ^b	4,4±0,8 ^b	4,0±1,0 ^b
Pb	0,3±0,2 ^a	0,1±0,1 ^a	0,2±0,1 ^a	0,3±0,2 ^a	0,2±0,1 ^a	0,2±0,1 ^a	0,2±0,1 ^a	0,2±0,1 ^a
Zn	32±15 ^a	12±11 ^b	10±9 ^b	9±8 ^b	45±24 ^a	17±8 ^b	13±4 ^b	15±8 ^b

Malgré ces légères variations entre l'entrée et la sortie, les ETM peuvent être répartis dans différents groupes :

- groupe 1 : émission par la ZRV (As et Ni),
- groupe 2 : élimination par la ZRV (Cd, Cu, Cr et Zn),
- groupe 3 : absence de variation (Mn, Pb, Co),
- groupe 4 : émission (2021) ou élimination (2020) selon les années (Fe).

8.2. Les ETM dans les végétaux aquatiques

Les végétaux sont de plus en plus étudiés pour leur capacité à épurer les sols et les eaux. Le nombre d'articles avec le terme « phytoremediation » sur la plateforme sciencedirect est passé d'une dizaine par année à la fin du 20^{ème} siècle à plus de 1000 en 2021. Certains végétaux montrent des capacités à hyperaccumuler les métaux (Liu *et al.*, 2021 ; Pollard *et al.*, 2014). Est-ce le cas pour les végétaux de la ZRV ? En fonction de la quantité de ETM qu'ils absorbent/adsorbent (Tableau 8-2), les végétaux ont été répartis en deux groupes :

- *Cladophora sp.*, *C. demersum* et *C. submersum*,
- Lemnacées et *P. australis* (plante entière).

Il est important de noter que les végétaux prélevés dans la ZRV ont été nettoyés avec de l'eau UP, donc les mesures comprennent aussi bien les ETM absorbés qu'adsorbés (Olguín et Sánchez-Galván, 2012). Cela est surtout vrai pour les végétaux submergés qui ont une surface de contact avec l'eau supérieure aux autres végétaux.

Tableau 8-2 : Teneurs en ETM (mg.kg MS⁻¹) dans les différents végétaux aquatiques prélevés en 2020 et 2021. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : *Cladophora sp.* (7), *C. demersum* (4), *C. submersum* (11), Lemnacées (16), *P. australis* (67). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes indiquent une différence significative pour un ETM donné (p < 0,05).

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
<i>Cladophora sp.</i>	7,5±5,7 ^a	525±513 ^{ab}	1135±891 ^c	3,9±3,3 ^b	3,1±1,3 ^{ab}	10±5 ^b	109±66 ^{ab}	3,0±1,0 ^b	0,03±0,01 ^b	1,7±0,6 ^b
<i>C. submersum</i>	1,1±0,8 ^b	1045±521 ^b	263±107 ^b	3,0±1,3 ^b	3,7±2,1 ^b	9±8 ^b	116±88 ^b	0,7±0,3 ^a	0,02±0,01 ^a	0,4±0,3 ^a
<i>C. demersum</i>	2,2±2,1 ^b	965±466 ^b	284±121 ^b	3,2±1,6 ^b	4,2±3,2 ^b	13±11 ^b	146±89 ^b	0,5±0,3 ^a	0,02±0,01 ^a	0,5±0,5 ^a
Lemnacées	1,4±0,4 ^b	202±76 ^{ab}	269±173 ^b	1,0±0,4 ^a	2,3±1,8 ^a	5±4 ^a	58±45 ^a	0,7±0,4 ^a	0,02±0,01 ^a	0,4±0,4 ^a
<i>P. australis</i>	7,0±5,7 ^a	40±3 ^a	124±158 ^a	0,1±0,5 ^a	2,7±1,6 ^a	2±2 ^a	23±17 ^a	0,3±0,3 ^a	0,01±0,01 ^a	0,1±0,3 ^a

Cladophora sp., *C. demersum* et *C. submersum*, qui n'ont pas de système racinaire, absorbent/adsorbent majoritairement plus d'ETM que les Lemnacées et *P. australis*. Les trois éléments retrouvés en plus grande quantité dans les végétaux sont Mn, Fe et Zn. D'après les critères émis par van der Ent *et al.* (2013), ces végétaux ne peuvent pas être considérés comme hyperaccumulateurs (quantité d'ETM prélevés trop faible¹). Pour *P. australis*, les feuilles contiennent plus d'ETM que les tiges et les rhizomes (Tableau 8-3). Cela va à l'encontre d'autres études qui montrent que le rhizome est le deuxième organe accumulateur d'ETM après les racines (Bonanno et Lo Giudice, 2010 ; Vymazal *et al.*, 2009). Pour les tiges, la

¹Concentrations attendues pour une espèce hyperaccumulatrice : 100 mg.kg MS⁻¹ pour Cd; 300 mg.kg MS⁻¹ pour Co, Cu et Cr; 1000 mg.kg MS⁻¹ pour Ni, Pb et As; 3000 mg.kg MS⁻¹ pour Zn; et 10000 mg.kg MS⁻¹ pour Mn.

distinction entre les parties dans l'eau et à l'extérieur de l'eau n'a pas été réalisée, les parties en contact avec l'eau pourraient adsorber des ETM via les biofilms.

Tableau 8-3 : Teneurs en ETM (mg.kg MS⁻¹) dans les différents organes de *P. australis*. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : rhizome (12), tige (23) et feuille (19). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes indiquent une différence significative pour un ETM donné (p < 0,05).

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Rhizome	2,3±0,5 ^a	10±5 ^a	99±44 ^b	0,04±0,01 ^a	1,5±0,4 ^a	0,9±0,4 ^a	15±4 ^a	0,5±0,2 ^b	0,003±0,002 ^{ab}	0,2±0,1 ^b
Tige	8,6±5,2 ^b	19±6 ^a	69±21 ^a	0,09±0,04 ^b	3,2±1,6 ^b	1,0±0,3 ^a	17±6 ^a	0,2±0,1 ^a	0,002±0,002 ^a	0,1±0,1 ^a
Feuille	9,6±3,4 ^b	65±24 ^b	146±4 ^c	0,09±0,03 ^b	3,6±1,0 ^b	3,1±1,4 ^b	18±4 ^a	0,2±0,1 ^a	0,009±0,007 ^b	0,2±0,1 ^b

Les végétaux submergés et flottants accumulent plus facilement les ETM que les végétaux émergés mais ces résultats sont à relativiser car ils ne prélèvent pas dans le même milieu (eau ou sédiment). Zn et Mn sont souvent les ETM présent en plus grande quantité dans les végétaux aquatiques suivi de Cu pour finir par Cd, Cr, Co et As (Ahmad *et al.*, 2016 ; Gill *et al.*, 2017 ; Karpiscak *et al.*, 2001 ; Šíma *et al.*, 2019 ; Topal *et al.*, 2020). Les hypothèses données sont (i) que Zn, Cu et Mn sont des nutriments essentiels pour les végétaux (Barker et Pilbeam, 2015 ; Gerendás *et al.*, 1999 ; Hafeez, 2013 ; Pilon *et al.*, 2006) contrairement à Cd, Cr, Co et As qui sont indiqués être toxiques (Das *et al.*, 1997 ; Pilon *et al.*, 2006 ; Shahid *et al.*, 2017) et (ii) les concentrations dans les eaux ou les sédiments pour Zn, Mn et Cu sont supérieures à celles du Cd, Cr, Co et As.

Comme pour l'azote et le phosphore, il est possible d'estimer la quantité prélevée par les cératophylles en 2020 grâce à la masse de végétaux éliminer par le faucardage. La quantité totale d'ETM prélevée pour 2,8 tonnes de cératophylles dans chaque bassin ne dépasse pas 4 kg avec majoritairement du Mn (Tableau 8-4).

Tableau 8-4 : Estimation de la quantité d'ETM (g) prélevée par les cératophylles (2,8 tonnes MS). Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : *C. submersum* (11), *C. demersum* (4).

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
<i>C. demersum</i>	6,0±5,8	2702±1305	795±339	8,8±4,5	12±9	36±30	409±249	1,4±0,9	0,06±0,03	1,4±1,5
<i>C. submersum</i>	3,2±2,2	2925±1457	737±299	8,4±3,5	11±6	25±23	326±247	2,0±0,8	0,05±0,02	1,2±0,7

L'effet direct des végétaux sur l'élimination des ETM dans la ZRV semble minime sauf pour Mn (Tableau 8-5). Plusieurs études montrent que le rôle des végétaux aquatiques dans l'élimination des ETM reste faible (Lee et Scholz, 2007 ; Lizama A. *et al.*, 2011 ; Mantovi *et al.*, 2003 ; Mays et Edwards, 2001 ; Samecka-Cymerman *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2007). Du fait de la faible accumulation des ETM, la sénescence des végétaux ne devrait pas entraîner une augmentation significative en sortie des bassins. De plus, une grande partie pourrait être piégée dans les sédiments.

Tableau 8-5 : Pourcentage d'assimilation des cératophylles pour une année. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types.

	B1	B2	B3
Cr	2±2	3±2	2±1
Mn	26±12	31±15	48±24
Fe	2±1	2±1	2±1
Co	2±1	2±1	3±1
Ni	1±1	1±1	1±1
Cu	2±1	2±2	2±2
Zn	2±2	3±2	3±3
As	0,5±0,3	0,6±0,4	0,5±0,2
Cd	0,4±0,2	0,5±0,2	0,5±0,2
Pb	1±1	1±1	1±1

8.3. Les ETM dans sédiments

L'apport d'eaux résiduaires pendant plus de 100 ans de la ville de Reims a contribué à un enrichissement des ETM dans le sol où se situe la ZRV (Tableau 8-6) dont les teneurs peuvent dépasser les teneurs médianes dans les sols français notamment pour Cr, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb.

Tableau 8-6 : Teneurs en ETM dans les sédiments des trois bassins entre 2019 et 2021 (mg.kg MS⁻¹). Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de valeurs (n) : 32.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
B1	107±48	133±31	9562±2201	6±1	63±23	105±32	728±358	18±5	4±2	178±104
B2	113±46	145±120	9664±1460	6±1	60±11	123±38	667±150	18±5	3±1	181±53
B3	90±61	148±32	9679±2280	6±3	55±27	93±58	561±384	16±8	3±2	150±116
Teneurs médianes dans les sols français (Baize, 1994)	66	754	/	14	31	13	80	/	0,2	34
Teneurs médianes dans les sols français (Gis Sol, 2011)	49	/	/	9	19	2	63	/	0,2	28
Teneur médiane en As dans les sols européens (Marchant <i>et al.</i> , 2017)	/	/	/	/	/	/	/	12	/	/

Le suivi des teneurs en ETM dans les sédiments entre 2019 et 2021 ne montre aucune accumulation ou élimination de ces éléments (Annexe 22). Cela peut s'expliquer par le fait que les teneurs dans les eaux de bassin (ng.L⁻¹ et µg.L⁻¹) sont relativement faibles par rapport à celles dans les sédiments (mg.kg MS⁻¹). Mais est-ce que les ETM dans les sédiments ne pourraient pas se retrouver dans les eaux ? La concentration totale des ETM est un mauvais indicateur pour préciser les risques de mobilisation car Cr et Pb sont en plus grande quantité que As dans les sédiments alors qu'ils sont en plus faibles quantités dans les eaux en sortie (Tableau 8-1). En revanche, la spéciation contribue à quantifier la quantité d'ETM qui peut être libérée des différentes fractions chimiques lors de variations des conditions environnementales (Prabakaran *et al.*, 2019).

8.4. La spéciation des ETM

La méthode la plus utilisée pour la spéciation des ETM dans les sédiments est l'extraction chimique séquentielle qui comprend cinq/six fractions géochimiques. La fraction soluble (F1) et échangeable (F2) (ces deux fractions sont parfois incluses dans une seule) sont les plus rapidement biodisponibles en raison de leurs liaisons faibles (Islam *et al.*, 2015). La troisième fraction correspond aux ETM qui se lient aux carbonates

(F3), et elle est facilement disponible et mobile sous les changements de pH. La quatrième fraction (ou fraction réductible) compte les ETM qui se lient aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse (F4). La mobilisation de ces ETM peut se produire suite à un changement de potentiel redox et spécifiquement lors de la réduction de l'oxygène disponible dans la colonne d'eau ou les sédiments (Prabakaran *et al.*, 2019). La cinquième fraction (ou fraction oxydable) comprend les ETM liés à la matière organique et aux sulfures (F5). Cette fraction est également sensible au potentiel redox, et les éléments peuvent être mobilisés dans des conditions oxydantes ou par décomposition de la matière organique. Enfin, les ETM de la dernière fraction ou fraction résiduelle (F6) font partie de la structure minéralogique du sédiment, où les éléments sont peu susceptibles d'être libérés.

La spéciation chimique des ETM dans les sédiments n'a pas été réalisée mais le faucardage en 2018/2019 montre que la spéciation est différente selon l'élément. Cette différence est constatée dans de nombreuses études (Ianni *et al.*, 2010 ; Islam *et al.*, 2015 ; Korfali et Davies, 2004 ; Schroeder *et al.*, 2020 ; Shibini Mol et Sujatha, 2020). Ici, les teneurs de Ni et As en sortie après le faucardage et jusqu'en juin/juillet 2019 (Figure 8-1) sont supérieures à celles retrouvées en sortie en 2020/2021 (Tableau 8-1) alors que ce n'est pas le cas pour Zn et Cd. Le bateau utilisé pour faucarder a fonctionné comme un agitateur en remettant en suspension les sédiments et en incorporant de l'oxygène. Les ETM dans les sédiments ayant une grande fraction soluble (F1), échangeable (F2) et oxydable (F5) (Ni et As) ont été plus facilement mobilisés que ceux ayant une grande fraction réductible (F4), liée aux carbonates (F3) et résiduelle (F6) (Zn et Cd). Cela expliquerait pourquoi les eaux des bassins s'enrichissent en Ni et As au cours des années et non en Zn et Cd.

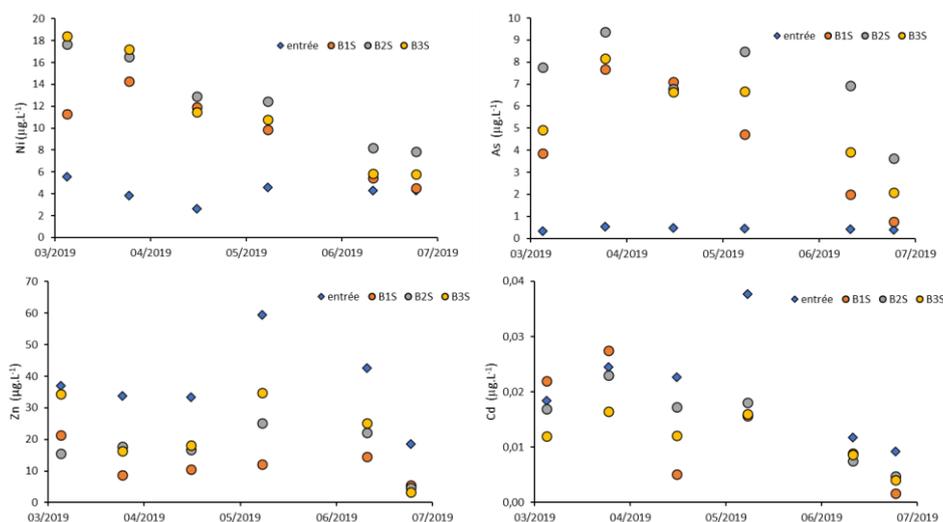


Figure 8-1 : Teneurs en entrée et en sortie des bassins pour Ni, As, Zn et Cd après le faucardage.

Cette spéciation est fortement dépendante du pH et du potentiel redox, surtout pour les fractions oxydables, réductibles et liées aux carbonates. Aucune mesure du potentiel redox dans la colonne d'eau n'a été réalisée mais certaines réactions au sein du cycle de l'azote et du soufre impliquant des bactéries indiquent qu'il y a eu de fortes fluctuations au sein de la ZRV. La nitrification est possible entre 0 et +400 mV, la dénitrification se produit entre -100 et +100 mV, tandis que les réactions de réduction des sulfates se

produisent à des potentiels allant de -220 à -140 mV (production H_2S/HS^-) (Wu et Yin, 2020). De plus, les teneurs en oxygène dissous ont varié entre 0 et 20 $mg.L^{-1}$ et sont corrélées avec le potentiel redox (Boyd, 2000 ; Yu *et al.*, 2021) ; une diminution de l'oxygène entraîne une diminution du potentiel et inversement. Des variations ont été observées entre +500 mV et -500 mV dans une ZHA-SS et une ZHA-VS avec un effet marqué des saisons et des jours (Dušek *et al.*, 2008 ; Valles-Aragón *et al.*, 2013). Durant ces études, les mois les plus chauds étaient plus susceptibles d'entraîner de fortes variations que les mois les plus froids. Le potentiel redox au sein de la ZRV en hiver devrait être positif avec de faibles changements et l'apport d'oxygène par les végétaux durant le printemps tendrait à augmenter ce potentiel. Puis le recouvrement total par les végétaux (*Cladophora sp.* et lemnaçées) en été et l'activité microbienne élevée (respiration) pourraient entraîner une stratification avec une zone oxygène à la surface et anoxique en profondeur qui pourrait se poursuivre jusqu'au milieu de l'automne lors de la sénescence des végétaux, sénescence qui apporterait une grande quantité de matière organique. Le pH de l'eau dans les bassins était en moyenne de 8.

Quelles sont les conséquences de ces modifications selon les saisons sur le devenir des éléments dans les sédiments et dans les eaux ?

En hiver, les processus microbiens sont extrêmement ralentis avec une température de l'eau proche de 5 °C. Les ETM seraient retenus principalement par adsorption au niveau des sédiments (matière organique (Xu et Mills, 2018), oxyhydroxydes de Fe et Mn).

Durant le printemps, l'apport plus massif en oxygène par les végétaux et la reprise de l'activité microbienne pourrait entraîner la formation d'oxyhydroxydes (Goulet *et al.*, 2001). Certains métaux, par exemple Fe et Mn, peuvent former des composés insolubles suite à la formation d'oxyhydroxydes (Sheoran et Sheoran, 2006). Ces composés insolubles sont capables de copécipiter avec d'autres éléments tels que Mn, Ni, Cu, Zn, Co, Pb, Fe (Kamal *et al.*, 2004). Le fer peut aussi se déposer sur les surfaces des racines de *P. australis* formant des plaques avec une capacité d'adsorption des ETM (Cambrollé *et al.*, 2008 ; Doyle et Otte, 1997), aidé également par l'action des bactéries oxydant le Fe(II) (Emerson *et al.*, 1999). Dans un autre sens, cet apport en oxygène pourrait favoriser la libération des ETM liés aux sulfures et à la matière organique dans la colonne d'eau par oxydation bactérienne.

En été, le milieu anoxique avec un faible potentiel redox sera favorable à la réduction des oxyhydroxydes et donc à la libération des ETM qui leur sont associés (Goulet *et al.*, 2001 ; Marchand *et al.*, 2010 ; Matagi *et al.*, 1998). Les éléments réduits tels que Fe(II) et As(III) seront plus mobiles que leur forme oxydée (Lizama A. *et al.*, 2011). Mais les BSR pourraient être impliquées dans l'élimination des ETM libérés par les oxydes. Par exemple As(III) et Fe(II) forment des minéraux sulfurés insolubles en présence de sulfures tels que le réalgar, l'orpiment, la pyrite ou l'arsénopyrite (Lizama A. *et al.*, 2011). Les sulfures se combinent aussi avec d'autres éléments pour copécipiter (CuS, PbS, ZnS, CdS, NiS) (Cervi *et al.*, 2021 ; Gao *et al.*, 2021 ;

Kadlec et Wallace, 2009 ; Schwartz *et al.*, 2016 ; Xu et Mills, 2018) sous des formes relativement insolubles à pH 8 (Sethurajan, 2015).

En automne, l'apport de matière organique par la sénescence des végétaux pourrait prolonger la libération de sulfures et la réduction des oxyhydroxydes jusqu'à l'apparition du froid hivernal. La matière organique de l'année pourra servir de site d'adsorption des ETM pour l'année suivante.

Un autre mécanisme pourrait participer à l'élimination des ETM dans cette ZRV : la précipitation ou la coprécipitation avec les carbonates. Bien que les carbonates soient moins stables que les sulfures, ils peuvent contribuer au piégeage des ETM (Kadlec et Wallace, 2009 ; Sheoran et Sheoran, 2006)). Selon Maine *et al.* (2006), la composition des eaux usées contenant des concentrations élevées de carbonate et de calcium, comme au sein de cette ZRV, favorise la rétention des ETM dans les sédiments. De plus, le pH stable et alcalin de l'eau des bassins n'entraînerait pas une forte dissolution des carbonates.

Ceci est une vision générale de la ZRV et il est difficile de déterminer exactement la part des mécanismes pour chaque ETM. Les nombreux paramètres régissant la libération ou l'élimination sont environnementaux (pH, potentiel redox, oxygène dissous, teneur en carbonates, teneur en H_2S/HS^- , teneur en matière organique) mais aussi propre à chaque ETM car ils ne sont pas en même quantité dans les eaux et les sédiments, ils ont une affinité différente avec les sédiments (adsorption) et ils ne précipitent ou coprécipitent pas avec les carbonates, les sulfures ou les oxyhydroxydes à la même vitesse (Monhemius, 1977 ; Sole *et al.*, 2019). Les modèles de Freundlich et de Langmuir pourraient être utilisés pour déterminer l'immobilisation des ETM par les sédiments et leur capacité de rétention dans le temps.

Malgré leur rôle mineur dans l'absorption de ETM, les végétaux aquatiques peuvent jouer un rôle indirect car ils apportent de la matière organique (sites pour l'adsorption des ETM) et stimulent la croissance des bactéries en leur fournissant une source de carbone, un support pour se développer et des zones oxiqes/anoxiqes.

8.5. Pollution par les phosphates de fer

Les pourcentages de Fe et P dans les sédiments, par rapport aux autres éléments analysés, entre la sortie de la STEU (échantillon 10) et la fin du canal d'alimentation (échantillon 1) suivent la même dynamique décroissante (Figure 8-2). L'augmentation de ces deux éléments dans les sédiments après la sortie de la STEU montre une sédimentation du phosphate de fer. Les pourcentages retrouvés à la fin du canal d'alimentation sont proches des pourcentages en amont des rejets de la STEU. Donc les précipités de phosphate de fer retrouvés à la sortie de la STEU sont soumis à la gravité le long du canal d'alimentation et n'atteignent pas les bassins.

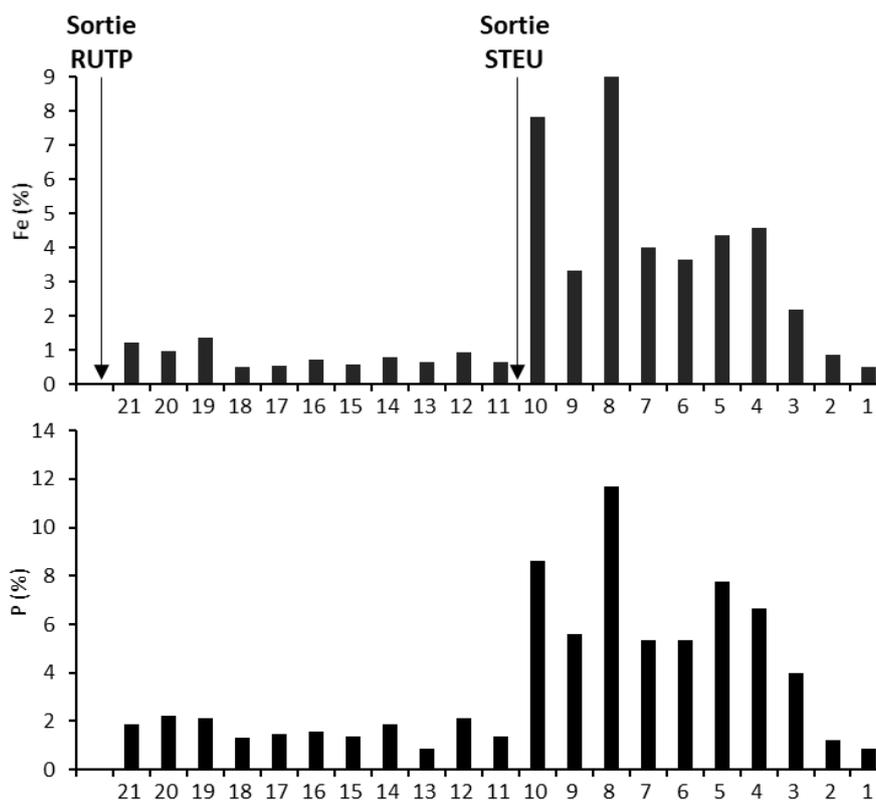


Figure 8-2 : Pourcentages de fer et de phosphore dans les sédiments du canal d'alimentation.

Conclusion du chapitre

Selon l'ETM, la ZRV agit comme un puit ou une source. L'épandage historique des eaux résiduaires est un paramètre clef et il est possible que si les bassins étaient recouverts d'une géomembrane, l'émission de Ni et As serait réduite. Malgré cela, les faibles teneurs ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en sortie de la ZRV ne sont pas une menace pour le milieu récepteur. Plusieurs études montrent que les effets toxiques de ces éléments sur des organismes aquatiques apparaissent avec des concentrations plus élevées (Byeon *et al.*, 2021 ; Qu *et al.*, 2013b ; Wang *et al.*, 2020 ; Zyadah, 2000) mais il faut tout de même être vigilant à ce que les valeurs n'augmentent pas car les EC_{50} pour de larves d'insectes exposés à Cd, Cu, Ni et Zn durant 30 jours restent supérieures mais proches des teneurs en sortie surtout pour Cu (EC_{50} : 2,2-82 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Mebane *et al.*, 2020).

Les mécanismes impliqués dans le devenir des ETM au sein de la ZRV restent hypothétiques car les paramètres ne pouvant être régulés contrairement à une expérience en laboratoire, il n'a pas été possible de déterminer réellement les processus qui prennent part dans cette ZRV. Pour améliorer la compréhension de ces processus, il serait intéressant de réaliser une spéciation des ETM dans les sédiments par extraction chimique séquentielle ou XANES (Gräfe *et al.*, 2014) et de mesurer le potentiel redox dans la colonne d'eau et les sédiments. Outre l'information sur les différentes fractions géochimiques, la spéciation permettrait aussi de définir l'origine anthropique ou naturelle des ETM dans les sédiments (Ferrans *et al.*, 2021).

Ces éléments, lorsqu'ils sont éliminés, sont simplement retenus par la ZRV et ne peuvent être dégradés même si certains, comme As, peuvent être volatilisés après méthylation mais cela n'est pas encore très étudié au sein des ZHA (Lizama A. *et al.*, 2011). Donc la remise en suspension des sédiments est une source non

négligeable d'ETM et le faucardage devra être limité. En revanche, il serait peut-être judicieux de planifier des curages des sédiments.

Chapitre 9. Les micropolluants organiques

Contrairement aux ETM les micropolluants organiques peuvent être dégradés par le rayonnement solaire, photolyse directe ou indirecte, ou grâce aux microorganismes, par biodégradation (Anjum *et al.*, 2017). Ces deux processus sont dépendants des saisons donc une meilleure efficacité de la ZRV est attendue durant les périodes les plus chaudes et les plus fortement ensoleillées. A cette même période, les végétaux aquatiques pourraient aussi apporter leur contribution dans l'élimination de ces composés par assimilation. Les principaux micropolluants organiques étudiés dans ce manuscrit sont les produits pharmaceutiques avec soixante-dix molécules analysées en entrée et sortie de la ZRV. Les agents de contraste (gadolinium), les composés perfluorés (PFOS), les phtalates (DEHP), les nonylphénols (4-nonylphénol) et l'AMPA ont aussi été étudiés contrairement aux pesticides et aux HAP.

9.1. Les produits pharmaceutiques et agent de contraste

9.1.1. Les produits pharmaceutiques

Parmi les soixante-dix médicaments analysés, seuls quatorze ont des teneurs supérieures à la limite de quantification en entrée¹ des bassins (LQ = 0,1 µg/L) (Tableau 9-1).

Tableau 9-1 : Teneurs des produits pharmaceutiques (µg.L⁻¹) en entrée et en sortie des bassins. Les valeurs à droite de (±) sont les écarts-types. Nombre de mesure (n) : 12. Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée sont significativement différentes (p < 0,05).

Produit pharmaceutique	Entrée	B1S	B2S	B3S
Aténolol	0,31±0,07 ^a	0,17±0,05 ^b	0,15±0,03 ^b	0,10±0,01 ^b
Carbamazépine	0,52±0,08 ^a	0,41±0,11 ^b	0,43±0,10 ^b	0,39±0,05 ^b
Diclofénac	1,09±0,11 ^a	0,53±0,26 ^b	0,58±0,25 ^b	0,38±0,14 ^b
Gabapentine	1,35±0,23 ^a	1,04±0,28 ^b	1,13±0,24 ^a	0,96±0,17 ^b
Irbésartan	2,84±0,49 ^a	1,91±0,51 ^b	2,09±0,48 ^b	1,66±0,32 ^b
Kétoprofène	0,20±0,05	< LQ	< LQ	< LQ
Lidocaïne	0,20±0,01 ^a	0,12±0,06 ^b	0,12±0,05 ^b	0,10±0,02 ^b
Metformine	2,71±1,75 ^a	1,55±0,79 ^b	1,39±0,54 ^b	1,26±0,53 ^b
Métoprolol	0,20±0,01	< LQ	< LQ	< LQ
Oxazépan	1,06±0,17 ^a	0,84±0,24 ^b	0,82±0,16 ^b	0,74±0,07 ^b
Propranolol	0,41±0,04 ^a	0,20±0,12 ^b	0,20±0,09 ^b	0,10±0,02 ^b
Sotalol	0,87±0,15 ^a	0,67±0,22 ^b	0,72±0,18 ^b	0,55±0,11 ^b
Sulfaméthoxazole	0,28±0,06 ^a	0,19±0,06 ^b	0,21±0,04 ^b	0,16±0,06 ^b
Tramadol	1,47±0,20 ^a	1,10±0,32 ^b	1,27±0,16 ^b	0,67±0,18 ^b

Ces produits pharmaceutiques font partie de la famille des AINS, (diclofénac, tramadol et kétoprofène), des antiépileptiques (carbamazépine et gabapentine), des bêtabloquants (aténolol, métoprolol, propranolol et sotalol), des anesthésiants (lidocaïne), des antidépresseurs (oxazépan), des antibiotiques (sulfaméthoxazole), des antidiabétiques (metformine) et des anti-hypertenseurs (irbésartan). D'autres médicaments ont été détectés épisodiquement en entrée des bassins comme le fluoxétine, la

¹ Dans ce chapitre l'entrée correspond à B2E

clarithromycine, la roxythromycine, le diméridazole, le paracétamol, l’atorvastatine, le lévétiracétam ou encore la clindamycine.

Aucune distinction des années n’a été réalisée car contrairement aux macropolluants et ETM, les campagnes de prélèvements ont été moins nombreuses (12), du fait du coût élevé des analyses. Elles ont principalement eu lieu en 2020. Les teneurs moyennes en entrée des bassins ont varié entre 0,2 et 2,84 µg.L⁻¹. Ce sont des valeurs typiques de sortie de STEU (Verlicchi et Zambello, 2014). En sortie des bassins, elles ont varié entre 0,1 et 2,09 µg.L⁻¹ et elles étaient inférieures à l’entrée pour tous les médicaments au-dessus de la LQ ; ainsi la ZRV contribue à l’élimination des produits pharmaceutiques.

Les rendements d’élimination sont différents selon les composés (Figure 9-1). L’aténolol, le propranolol et le diclofénac sont les trois médicaments les plus facilement éliminés avec des rendements moyens proches ou supérieurs à 50 % et la carbamazépine, l’oxazépam et la gabapentine les trois médicaments les plus difficiles à éliminer avec des rendements moyens inférieurs à 30 %. Les rendements trouvés dans la littérature pour la carbamazépine (de 2 à 31 %), l’oxazépam (< 25 %), l’aténolol (de 47 à 98), le tramadol (de -12 à 26 %) et le diclofénac (de 30 à 96 %) montrent une différence d’efficacité selon le produit pharmaceutique et selon la ZRV (Breitholtz *et al.*, 2012 ; Ilyas et van Hullebusch, 2020 ; Li *et al.*, 2014 ; Verlicchi et Zambello, 2014 ; Zhang *et al.*, 2014). Le bassin 3 est significativement plus efficace pour éliminer le tramadol et le propranolol que les deux autres bassins.

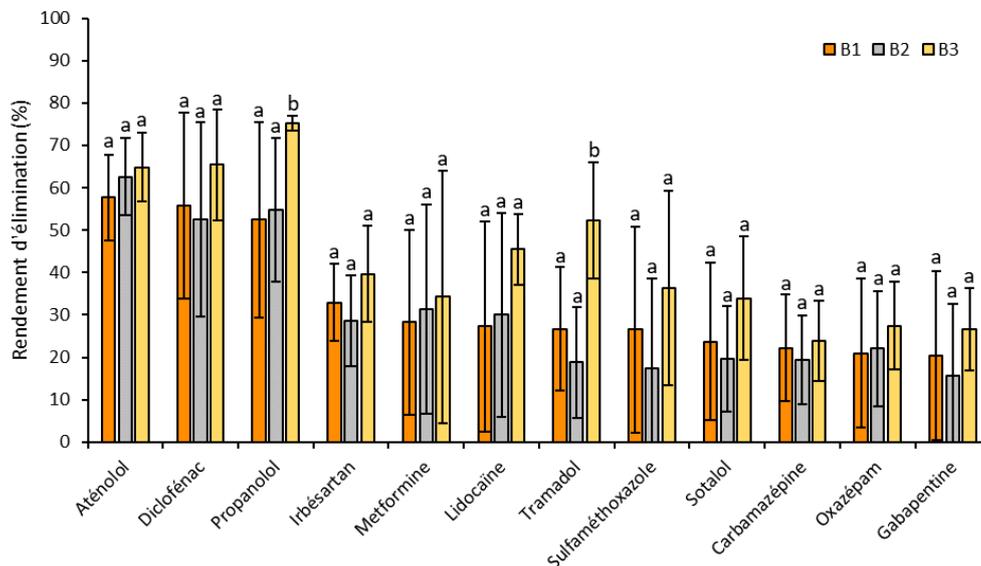


Figure 9-1 : Rendements d’élimination des produits pharmaceutiques pour les trois bassins. Nombre de mesure (n) : 12. Des lettres différentes entre les bassins pour un même composé indiquent une différence significative (p < 0,05).

D’après les rendements (Figure 9-1), B3 a tendance à être plus efficace. La plus grande différence entre ces bassins est le débit qui était de 60±19 m³.h⁻¹ pour B1, de 49±21 m³.h⁻¹ pour B2 et de 35±15 m³.h⁻¹ pour B3 en 2020. Ce paramètre a un rôle clef dans le TSH ; lorsqu’il augmente le TSH tend à diminuer. L’idée générale est que des TSH plus longs se traduisent par de meilleures performances (Kadlec et Wallace, 2009). Le TSH plus important dans B3 par rapport à B1 et B2 pourrait être à l’origine de ces meilleurs rendements

même si cela ne s'est pas avéré jusqu'à maintenant pour les autres polluants. Le TSH n'est pas le seul facteur à prendre en compte car les variations saisonnières peuvent modifier l'efficacité de la ZRV (Figure 9-2).

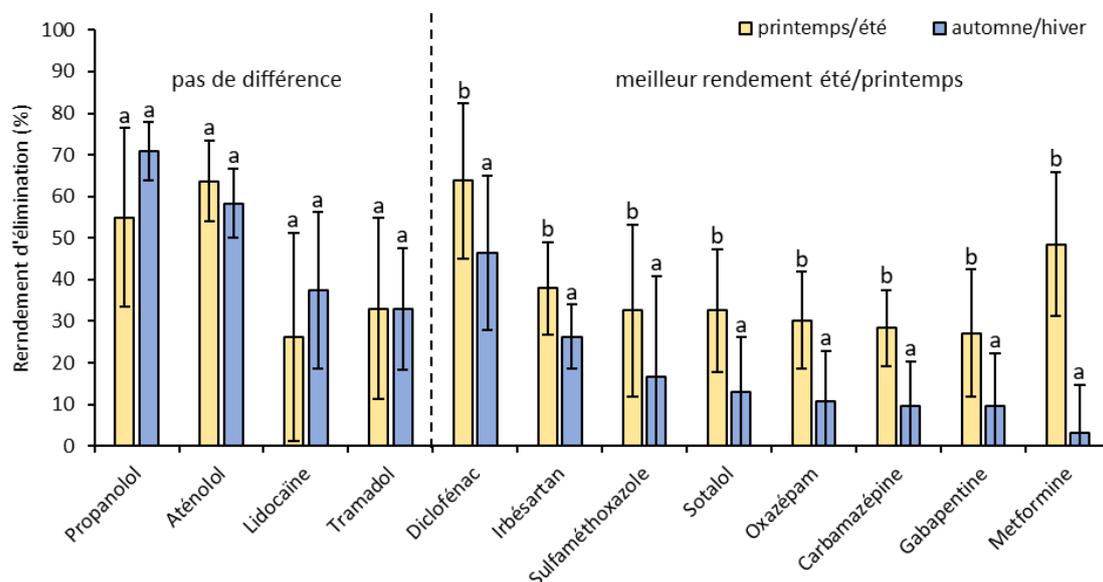


Figure 9-2 : Rendements d'élimination en fonction des saisons. Nombre de mesures (n) : printemps/été (24) et automne/hiver (12). Des lettres différentes indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

Les rendements d'élimination pour huit composés sont plus élevés durant le printemps/été (avril-septembre) (28-64%) par rapport à l'automne/hiver (octobre-mars) (3-46%). Deux paramètres majeurs seraient capables d'influencer cette efficacité.

Le premier est la quantité de rayonnement solaire atteignant la surface des bassins qui est plus importante en été que durant l'hiver. Ce rayonnement solaire induit la photolyse, directe ou indirecte, des composés. Elle peut être un processus important pour la plupart des produits pharmaceutiques, car ils contiennent généralement des cycles aromatiques (Verlicchi et Zambello, 2014) qui peuvent absorber directement le rayonnement solaire. La photolyse pourrait être un processus majeur pour l'élimination du diclofénac, du kétoprofène, du propranolol, du sulfaméthoxazole, du métoprolol, de la lidocaïne et du sotalol (Filipe et al., 2020 ; Mathon et al., 2021, 2019 ; Oliveira et al., 2019 ; Yamamoto et al., 2009). En revanche d'autres composés sont plus récalcitrants, notamment le tramadol et la gabapentine (Herrmann *et al.*, 2015 ; Rúa-Gómez et Püttmann, 2013). La couverture végétale élevée en été peut bloquer la pénétration du rayonnement lumineux (voir section 6.3.4). Mais d'après les mesures de fluorescence synchrone sur la MOD (voir section 7.1.3) la photodégradation est bien présente dans la colonne d'eau en été même en présence d'une couverture végétale importante et cette MOD pourrait entraîner la libération d'espèces réactives intermédiaires comme l'état excité triplet de la MOD ($^3\text{MOD}^*$), le radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$), l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) ou encore le radical hydroxyle (OH^{\bullet}) (Yan *et al.*, 2021, 2019). Ces composés sont de puissants oxydants pouvant réagir avec les composés organiques, comme les produits pharmaceutiques, et les dégrader, c'est la photolyse indirecte. L'origine de la MOD va influencer l'efficacité de la photolyse indirecte. Par exemple, les sulfamides sont plus facilement dégradés lorsque la MOD est d'origine algale que terrestre (McNeill et

Canonica, 2016). La photolyse indirecte est loin d'être négligeable au sein d'effluents de STEU comme le montre Mathon et al. (2021) ou encore Ryan et al. (2011) où la photolyse directe et indirecte représente respectivement 48 % et 52 % de l'élimination du sulfaméthoxazole. La libération de COD en été par les végétaux pourrait être bénéfique pour l'élimination des composés pharmaceutiques. En outre, l'absence d'oxygène durant cette même période serait favorable à la présence d'espèces réactives intermédiaires (Ryan *et al.*, 2011). L'effet de la photolyse n'est pas analogue au sein de la colonne d'eau et son efficacité va décroître lorsque la profondeur augmente (Mathon et al., 2019).

Le deuxième paramètre est la température qui influence les communautés de microorganismes de l'eau (ralentissant l'activité pendant les périodes froides (automne/hiver) et favorisant l'activité pendant les périodes chaudes (été/printemps)). Comme pour la photodégradation, certains composés sont plus biolabiles (kétoprofène, diclofénac, metformine) que d'autres (carbamazépine, oxazépam, lidocaïne, tramadol) (Alexandros, 2018 ; Herrmann *et al.*, 2015 ; Miao *et al.*, 2005 ; Poursat *et al.*, 2019 ; Rúa-Gómez et Püttmann, 2013)). Cela dépendra aussi de la présence d'oxygène. Par exemple, les environnements anaérobies favorisent la biodégradation du naproxène et du diclofénac, tandis que les environnements aérobies favorisent l'élimination de l'ibuprofène (Ilyas et van Hullebusch, 2020 ; Vo *et al.*, 2018).

Le développement des végétaux est dépendant de ces deux paramètres avec un maximum durant l'été. La recherche sur la phytoremédiation des composés pharmaceutiques dans les eaux n'est pas encore très avancée mais les végétaux aquatiques sont capables d'absorber ces composés (Hijosa-Valsero *et al.*, 2016 ; Wang *et al.*, 2019a) notamment *Lemna sp.* et *P. australis* (Ekperusi *et al.*, 2019 ; Francini *et al.*, 2018) par simple diffusion (il n'existe pas de transporteurs spécifiques). L'un des principaux critères qui influencerait l'absorption est la masse molaire des produits pharmaceutiques (Chuang *et al.*, 2019). Les composés organiques de faible masse molaire peuvent facilement pénétrer dans les racines et se déplacer à travers les mailles poreuses de la paroi cellulaire. Ainsi, les substances organiques dont la masse molaire est inférieure à 1000 g.mol^{-1} seraient facilement absorbées par les sections apicales des racines des végétaux (Kvesitadze *et al.*, 2015). Cependant, selon Chuang *et al.* (2019), seules les molécules de moins de 300 g.mol^{-1} peuvent, en général, entrer facilement dans les racines, par rapport aux produits pharmaceutiques de grandes tailles (masse molaire $> 400 \text{ g.mol}^{-1}$). Les composés présentés ici ont tous une masse molaire inférieure à 300 g.mol^{-1} (Tableau 9-2) sauf pour l'irbésartan donc l'assimilation par les végétaux devrait être facilitée. L'hydrophobicité est le deuxième paramètre le plus étudié pour l'absorption des composés organiques et il peut être représenté par le log Kow. Plus la valeur est élevée, plus le composé est hydrophobe et inversement. Selon Pilon-Smits (2005), les composés dont le log Kow est compris entre 0,5 et 3 sont plus facilement prélevés par les racines car ils sont suffisamment hydrophobes pour se déplacer à travers la bicouche lipidique des membranes et assez solubles dans l'eau pour se déplacer dans les fluides cellulaires. Bien que Briggs *et al.* (1982) aient montré que l'absorption de nombreux composés chimiques dans les racines des plantes était directement proportionnelle au log Kow, des études plus récentes menées par de

Carvalho *et al.* (2007) et Reinhold *et al.* (2010) ont indiqué que l'absorption de certains produits pharmaceutiques était indépendante de l'hydrophobie et que le log Kow pouvait avoir une valeur prédictive limitée dans les systèmes des végétaux aquatiques. Comme pour les ETM, leur capacité à assimiler les produits pharmaceutiques serait faible par rapport aux concentrations présentes en solution (Hijosa-Valsero *et al.*, 2016 ; Rühmland *et al.*, 2015 ; Zhang *et al.*, 2016), mais ils favoriseraient l'implantation d'une communauté microbienne qui pourrait dégrader ces composés (Hu *et al.*, 2021).

Ces observations peuvent expliquer pourquoi de meilleures efficacités d'élimination ont été observées pendant les périodes chaudes (activités microbiennes et rayonnement solaire plus intense et présence de végétaux) et montrent aussi que tous les composés ne sont pas sensibles à ces processus dépendant des saisons. Car durant la période froide, les rendements d'élimination de l'aténolol, du propranolol, du tramadol et de la lidocaïne sont similaires à la période printemps/été.

Il est possible que ces composés soient facilement adsorbés sur les sédiments. Les composés hydrophobes seraient plus facilement adsorbés sur la matière organique donc l'irbésartan, le diclofénac, le propranolol, le tramadol seraient des bons candidats (Tableau 9-2). Cependant, l'aténolol qui a un log Kow relativement faible (0,16) semble aussi être immobilisé par les sédiments. Les produits pharmaceutiques peuvent également être adsorbés en raison d'interactions électrostatiques avec la matière organique (Park *et al.*, 2018). Ainsi, l'interaction électrostatique entre la matière organique et les produits pharmaceutiques chargés positivement constitue un mécanisme d'élimination approprié pour ces derniers. D'après son pKa (9,6), l'aténolol est chargé positivement dans les bassins contrairement à la carbamazépine, à l'oxazépam et la gabapentine qui sont neutres. Les molécules neutres, elles, peuvent se répartir sur les phases solides par le biais d'interactions relativement faibles de van der Waals et des liaisons hydrogènes (Zhang *et al.*, 2014). La sorption sur les sédiments est relativement complexe et ce n'est pas qu'une simple histoire d'hydrophobicité.

Comme pour les ETM, de nombreux paramètres vont influencer la rétention/dégradation des produits pharmaceutiques ce qui rend difficile d'appréhender la part des quatre grands processus énumérés (photolyse, adsorption, assimilation par les végétaux et biodégradation). L'absence de résultats sur les teneurs dans les sédiments et les végétaux aquatiques est aussi un frein à cette compréhension (analyse en cours (Annexe 23)). D'après les résultats et la littérature, les composés qui ne présentent pas de différence entre les saisons seraient éliminés principalement par adsorption ou transformation et les autres par biodégradation et/ou photolyse selon le composé (Tableau 9-2). La phytoremédiation est considérée comme négligeable dans ce manuscrit, peut-être à tort mais le manque d'étude ne permet pas de conclure à son sujet.

Tableau 9-2 : Différents paramètres des produits pharmaceutiques et les potentiels processus d'élimination au sein de la ZRV.

Produit pharmaceutique	MM (g.mol ⁻¹)	Log Kow ⁽¹⁾	pKa1	pKa2	Charge prédominante à pH 8	Les processus potentiellement majoritaires dans cette ZRV en fonction de la littérature et des résultats de cette étude (hypothèse)	Référence
Diclofénac	296	4,51	4,15	/	Négative	Photodégradation /biodégradation	Ilyas et van Hullebusch, 2020 ; Matamoros et Salvadó, 2012 ; Mathon <i>et al.</i> , 2021
Kétoprofène	254	2,8	4,45	/	Négative	Photodégradation	Ilyas et van Hullebusch, 2020 ; Matamoros et Salvadó, 2012 ; Mathon <i>et al.</i> , 2021
Tramadol	263	3,01	9,1	/	Positive	Adsorption/transformation par déméthylation	Rühmland <i>et al.</i> , 2015
Lidocaïne	234	2,44	8,1	/	Positive	Adsorption	
Oxazépam	287	2,24	1,55	10,9	Neutre	Photodégradation	
Carbamazépine	236	2,45	2,3	13,9	Neutre	Photodégradation	De Laurentiis <i>et al.</i> , 2012
Gabapentine	171	-1,10	3,68	10,7	Neutre	Biodégradation	Auvinen <i>et al.</i> , 2017
Irbésartan	429	5,31	4,12	7,4	Négative		
Aténolol	266	0,16	9,6	/	Positive	Adsorption	Carucci <i>et al.</i> , 2006 ; Ilyas et van Hullebusch, 2020
Métoprolol	268	1,88	9,7	/	Positive	Biodégradation	Ilyas et van Hullebusch, 2020
Propranolol	259	3,48	9,42	/	Positive	Adsorption	
Sotalol	272	0,24	8,1	9,4	Neutre	Photodégradation	
Sulfaméthoxazole	253	0,89	1,6	5,7	Négative	Photodégradation/Biodégradation	Ilyas et van Hullebusch, 2020 ; Mathon <i>et al.</i> , 2021
Metformine	129	-2,64	12,4	/	Positive	Biodégradation	Auvinen <i>et al.</i> , 2017

(1) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

9.1.2. Un agent de contraste : le gadolinium (Gd)

Le gadolinium, bien qu'il ne soit pas un médicament, a été placé dans cette partie car son utilisation est en lien avec le milieu médical (agent de contraste lors d'IRM). Il n'est pas injecté en intraveineuse sous sa forme ionique Gd³⁺ mais lié à un agent chélateur organique (tel que Gd-DTPA ou Gd-DOTA) ce qui réduit sa toxicité tout en conservant ses propriétés de contraste. Lors de son passage par les STEU, il est rarement éliminé et les teneurs dans les effluents sont proches de celles des influents (Inoue *et al.*, 2022). Ceci est vrai aussi pour la STEU de Reims avec des teneurs en entrée de 923±325 ng.L⁻¹ et en sortie de 747±155 ng.L⁻¹. Dans les bassins ce composé ne subit pas non plus de modification durant les trois années de suivi (Tableau 9-3). Comme expliqué auparavant, les eaux pluviales et les eaux souterraines contiennent moins de Gd_{anth} que les eaux usées traités et c'est pour cela que les teneurs sont plus faibles en 2021. Actuellement, les études sur le devenir du Gd au sein des ZHA sont peu nombreuses. La raison de cette absence d'élimination peut s'expliquer soit par sa grande solubilité et mobilité (Menahem *et al.*, 2016), soit par sa grande résistance à la dégradation microbienne (Trapasso *et al.*, 2021). Mais les travaux de Altomare *et al.* (2020) ont montré

une diminution des teneurs en sortie d'une ZRV en expliquant que cela pouvait être dû à la complexation à la matière organique ou à l'assimilation par les végétaux. Cependant, leurs résultats sont basés sur une seule campagne d'échantillonnage et les temps de séjour ont varié entre 18,1 et 54,6 j. Les études sur l'écotoxicité du Gd sont nombreuses (Francini *et al.*, 2018 ; Trapasso *et al.*, 2021) mais bien souvent le Gd ionique est utilisé alors que dans l'environnement il est retrouvé sous sa forme chélatée.

Tableau 9-3 : Teneurs en Gd en entrée et en sortie des bassins durant les trois années de suivi. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Nombre de mesures (n) : 2019 (8), 2020 (13) et 2021 (13). Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée pour chaque année sont significativement différentes ($p < 0,05$).

	2019 ⁽¹⁾				2020				2021			
	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S	Entrée	B1S	B2S	B3S
Gd _{anth} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	818 \pm 229 ^a	938 \pm 98 ^a	886 \pm 132 ^a	859 \pm 138 ^a	719 \pm 289 ^a	705 \pm 158 ^a	697 \pm 181 ^a	621 \pm 156 ^a	333 \pm 307 ^a	453 \pm 217 ^a	433 \pm 219 ^a	447 \pm 226 ^a

(1) Le fonctionnement des bassins entre février 2019 et mai 2019 n'est pas considéré comme « normal » à cause de la baisse de la ligne d'eau (voir section 3.3.3), les valeurs n'ont pas été prises en compte durant cette période pour le calcul de la moyenne de 2019.

9.2. L'acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)

Les teneurs en PFOS en entrée ($27\pm 13 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) et en sortie de la ZRV (B1S : $20\pm 10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; B2S : $25\pm 13 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; B3S : $24\pm 12 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) ne sont significativement pas différentes, ce qui indique qu'il n'y a pas d'élimination de ce composé. Ce résultat n'est pas surprenant car il est faiblement biodégradable, photodégradable et hydrolysable (Chen *et al.*, 2012). En outre la quantité de PFOS retrouvé dans des végétaux (*Lemna sp.* et *Ceratophyllum sp.*) exposés à des concentrations similaires à celles de la ZRV est faible ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Zhang *et al.*, 2021 ; Zhang et Liang, 2020). Donc l'assimilation par les végétaux peut être considérée comme négligeable. La conclusion de (Yin *et al.*, 2017) suite à l'étude du devenir de PFOS dans une ZHA hybride (filtre planté de roseaux puis une ZHA-SS) va dans ce sens car la ZHA-SS a peu contribué à l'élimination du PFOS. Du fait de son faible pKa (0,14)¹, l'adsorption sur la matière organique chargée négativement pourrait être limitée dans la ZRV (pH = 8) car il serait principalement sous forme anionique.

9.3. Le 4-Nonylphenol et le phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP)

Ces deux composés étaient inférieurs à la LQ ($0,02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour 4-Nonylphenol et $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour DEHP) en sortie de STEU et en sortie des bassins.

9.4. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Ces composés sont en faible quantité dans les eaux usées traitées (Göbel *et al.*, 2007 ; Burant *et al.*, 2018). Des analyses en sortie de la STEU et en sortie de B3 en 2018 ont révélé que les teneurs étaient inférieures aux LQ qui sont de $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les 16 HAP prioritaires de la liste de l'EPA et de $0,16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la somme de ces 16 HAP. Les analyses n'ont pas été réitérées. En revanche les HAP se retrouvent en plus grande concentration dans les RUTP (Sakulthaew *et al.*, 2015 ; Zgheib *et al.*, 2011a, 2011b), mais ils sont

¹ Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation des risques sanitaires d'alkyls per- et polyfluorés dans les eaux destinées à la consommation humaine

principalement sous forme particulaire et devraient sédimenter dans le canal d'alimentation (longueur du canal : 1 km) avant d'arriver à la ZRV comme les phosphates de fer (voir section 8.5)

9.5. Les pesticides

Les pesticides en sortie de STEU ont des concentrations moyennes peu élevées comprises entre 0,5 et 300 ng.L⁻¹ (Campo *et al.*, 2013 ; Köck-Schulmeyer *et al.*, 2013), ce qui les rend difficilement quantifiables. De plus, la ZRV est proche de parcelles agricoles donc il n'a pas été jugé utile de réaliser des analyses pour ces composés.

9.6. L'acide aminométhylphosphonique (AMPA)

Malgré l'absence d'analyse des pesticides, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), qui est un produit de dégradation du glyphosate (Borggaard et Gimsing, 2008) a tout de même été suivi car c'est aussi un métabolite des polyphosphonates (EDTMA, DTMP, ATMP, HDTMP). Ils sont couramment utilisés comme composants de détergents de nettoyage (interdit en France depuis 2007 pour les ménages (Décret n°2007-491 du 29 mars 2007)), d'agents antitartre et anticorrosion, d'ignifugeants et de dispersants (Nowack, 2003 ; Studnik *et al.*, 2015). Ces polyphosphonates sont difficilement biodégradables et sont principalement éliminés par sorption sur les boues lors de leur passage par les STEU (Grandcoin *et al.*, 2017). Dans le milieu naturel, la principale voie de dégradation des phosphonates est la photodégradation. Lesueur *et al.* (2005) ont montré que sous l'effet des UV les phosphonates sont convertis principalement en orthophosphates (93%) et dans une moindre mesure en AMPA (7%). Cette conversion est renforcée en présence de Fe et d'un pH acide.

Les teneurs en AMPA en sortie de la STEU de Reims sont de 4,1±1,4 µg.L⁻¹. Elles sont légèrement supérieures à celles retrouvées à la sortie d'autres STEU (Aemig *et al.*, 2021 ; Kolpin *et al.*, 2006 ; Venditti *et al.*, 2022) mais l'ordre de grandeur est le même. Il n'y a pas de différence entre l'entrée et la sortie des bassins pour l'année 2020 (B1S : 4,5±2,1 µg.L⁻¹ ; B2S : 5,1±1,6 µg.L⁻¹ ; B3S : 3,7±1,0 µg.L⁻¹). Actuellement, l'AMPA est décrit comme persistant et résistant à la dégradation dans des conditions naturelles (Al-Rajab et Schiavon, 2010, Imfeld *et al.*, 2013). La cinétique de dégradation de l'AMPA dans l'environnement n'est pas encore étudiée. Au sein de la ZRV, l'adsorption pourrait être un mécanisme d'élimination et la photodégradation des polyphosphonates ainsi que la biodégradation du glyphosate des mécanismes de libération de l'AMPA. Même si les concentrations en sortie sont relativement basses par rapport à l'EC₅₀ (mg.L⁻¹) pour divers organismes aquatiques, l'AMPA peut tout de même affecter les paramètres cellulaires et biochimiques à de faibles concentrations (µg.L⁻¹) (Tresnakova *et al.*, 2021).

Conclusion du chapitre

Les micropolluants organiques non réfractaires sont éliminés dans les eaux des bassins par la combinaison de sorption, d'assimilation par les végétaux, de dégradation microbienne et de photolyse avec parfois une différence selon les saisons. Il faut noter que la sorption, ainsi que la phytoaccumulation sont des

processus non destructifs. Ils contribuent à réduire la concentration des contaminants simplement en les piégeant, ils peuvent donc devenir disponibles dans le futur (remise en suspension, sénescence des végétaux).

Les autres processus impliquent la dégradation des composés. La dégradation des produits pharmaceutiques se produit rarement par une minéralisation complète. Ainsi une grande variété de produits de transformation est formée, non seulement par photodégradation mais aussi par les systèmes biologiques (Sauvêtre *et al.*, 2018). Ces produits peuvent être moins toxiques, aussi toxiques ou plus toxiques que les composés parents (Maculewicz *et al.*, 2022). Les études sur la toxicité chronique de ces polluants (> 15 j) (Peake *et al.*, 2016) sont rares sur les organismes aquatiques et seraient plus intéressantes que les études sur la toxicité aiguë qui elles sont plus nombreuses. La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement est plus susceptible d'entraîner des effets de toxicité chronique plus subtils et rarement fondés sur la létalité comme des changements physiologiques, comportementaux ou biochimiques.

Chapitre 10. Les bactéries

La communauté bactérienne au sein de la ZRV est indispensable car elle intervient dans de multiples processus cités dans les chapitres précédents. De nombreux paramètres tels que les végétaux, le potentiel redox, la concentration en nutriments et la faune sont susceptibles de modifier la communauté bactérienne entre l'entrée et la sortie des bassins. Les saisons seraient aussi une pression de sélection. Par exemple la production d'H₂S en été indique que des BSR se sont développées à l'insu de bactéries aérobies strictes suite à une diminution du potentiel redox et à l'apport de soufre organique ou de sulfate. La prédation, la compétition pour les nutriments et le rayonnement solaire pourraient impacter lourdement leur survie. Et la présence de ETM et micropolluants organiques pourraient aussi induire un stress provoquant des échanges de gènes de résistance.

10.1. Les communautés bactériennes

Les communautés bactériennes ont été étudiées spécifiquement dans les eaux en entrée et en sortie des bassins lors de dix-neuf campagnes (nombre de campagnes par saison : été (10), automne (5), printemps (2), hiver (2)) lorsqu'ils étaient alimentés par des effluents de STEU. Les phyla et les genres classés seront présentés dans ce chapitre, le pourcentage non classé est en moyenne de 4% pour les phyla et de 42% pour les genres. D'après Genewiz, le laboratoire effectuant le séquençage, la cause de tant de genres non classés est liée au type d'échantillon.

10.1.1. Les phyla

Les phyla (Figure 10-1) les plus représentés (abondance relative moyenne > 5 %) en entrée¹ pour les dix-neuf campagnes de prélèvements sont *Proteobacteria* (39 %), *TM7* (22 %), *Firmicutes* (8 %), *Actinobacteria* (5 %) et *Bacteroidetes* (6 %) et en sortie des bassins ce sont *Proteobacteria* (B1S : 43 %, B2S : 42 % et B3S : 42 %), *Bacteroidetes* (B1S : 26 %, B2S : 28 % et B3S : 28 %) et *Actinobacteria* (B1S : 17 %, B2S : 15 % et B3S : 15 %). Les résultats en entrée sont cohérents avec des études précédentes qui ont trouvées que *Proteobacteria* est le phylum le plus dominant en sortie de STEU à boues activées, suivi par des proportions variables de *Bacteroidetes*, *Actinobacteria*, *Firmicutes*, *Chloroflexi* et *TM7* (Cyzdik-Kwiatkowska et Zielińska, 2016 ; Mielczarek *et al.*, 2012 ; Wagner et Loy, 2002 ; Yu et Zhang, 2012). En sortie des bassins les phyla *TM7* et *Firmicutes* sont moins présents (< 5 %) contrairement à *Bacteroidetes* (> 25 %). Cette diminution des *Firmicutes* au profit des *Bacteroidetes* a déjà été observée au sein d'une ZRV (Lang *et al.*, 2018) mais une augmentation du phyla *Cyanobacteria* avait été constatée, ce qui n'est pas le cas ici. Ce changement serait dû à la capacité des bactéries à s'adapter à leur nouveau milieu.

¹Dans ce chapitre l'entrée correspond à B2E

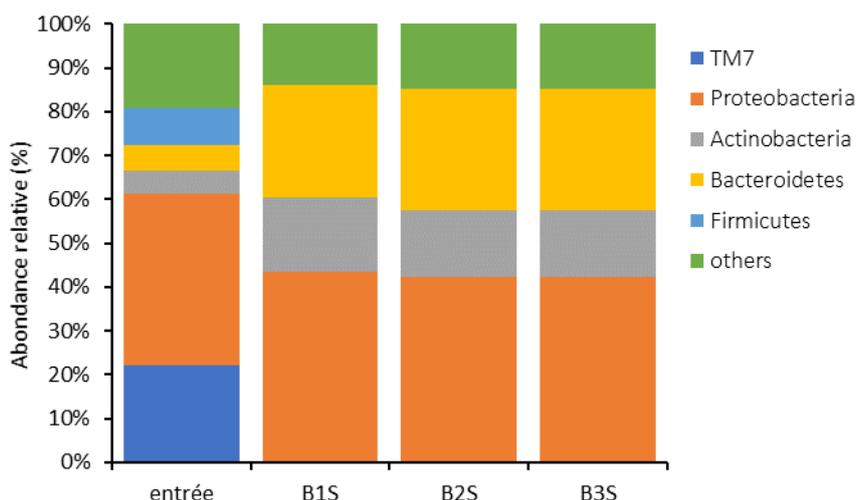


Figure 10-1 : Abondances relatives moyennes (> 5 %) des phyla en entrée et en sortie des bassins.

Les bactéries du phylum *Proteobacteria* sont ubiquistes et peuvent être retrouvées dans de nombreuses eaux, même les eaux potables (Vaz-Moreira *et al.*, 2017). Les *Bacteroidetes* appartiennent aux microorganismes de l'intestin (Munoz *et al.*, 2020), et l'augmentation de l'abondance relative entre l'entrée et la sortie serait due à la présence d'un grand nombre d'animaux au sein de la ZRV. Ils peuvent agir en tant qu'agents pathogènes. Ils sont fréquemment présents dans les sols, les océans et les eaux douces et ont la capacité de dégrader la matière organique de haut poids moléculaire (Thomas *et al.*, 2011). Les *Actinobacteria* sont également impliquées dans la dégradation et le cycle de la matière organique, notamment la biomasse morte des plantes, des animaux et des champignons. Elles sont connues pour améliorer la disponibilité des nutriments et des minéraux pour les plantes et pour inhiber la croissance de leurs agents pathogènes (Bhatti *et al.*, 2017).

Les indices de Shannon et de Simpson permettent de déterminer la diversité au sein d'un échantillon (Tableau 10-1). Plus l'indice de Shannon est élevé, plus la diversité est élevée et plus l'indice de Simpson est proche de 1 plus l'échantillon est homogène (un individu est prédominant). D'après ces indices, l'entrée est plus diversifiée en phyla que les sorties et il n'y a pas de phylum prédominant.

Tableau 10-1 : Indices de Shannon et Simpson pour les phyla bactériens en entrée et en sortie des bassins. Les valeurs à droite de (±) correspondent aux écarts-types. Le nombre de mesures (n) : 19. Les lettres différentes en indice entre l'entrée et les sorties indiquent une différence significative (p < 0,05).

	Entrée	B1S	B2S	B3S
Indice de Shannon	1,9±0,3 ^a	1,4±0,3 ^b	1,4±0,1 ^b	1,5±0,3 ^b
Indice de Simpson	0,23±0,09 ^a	0,36±0,11 ^b	0,36±0,04 ^b	0,31±0,08 ^b

10.1.2. Les genres

L'entrée est représentée (abondance relative moyenne > 1 %) par 17 genres tandis que B1S, B2S et B3S sont représentées respectivement par 10, 9 et 9 genres (Figure 10-2).

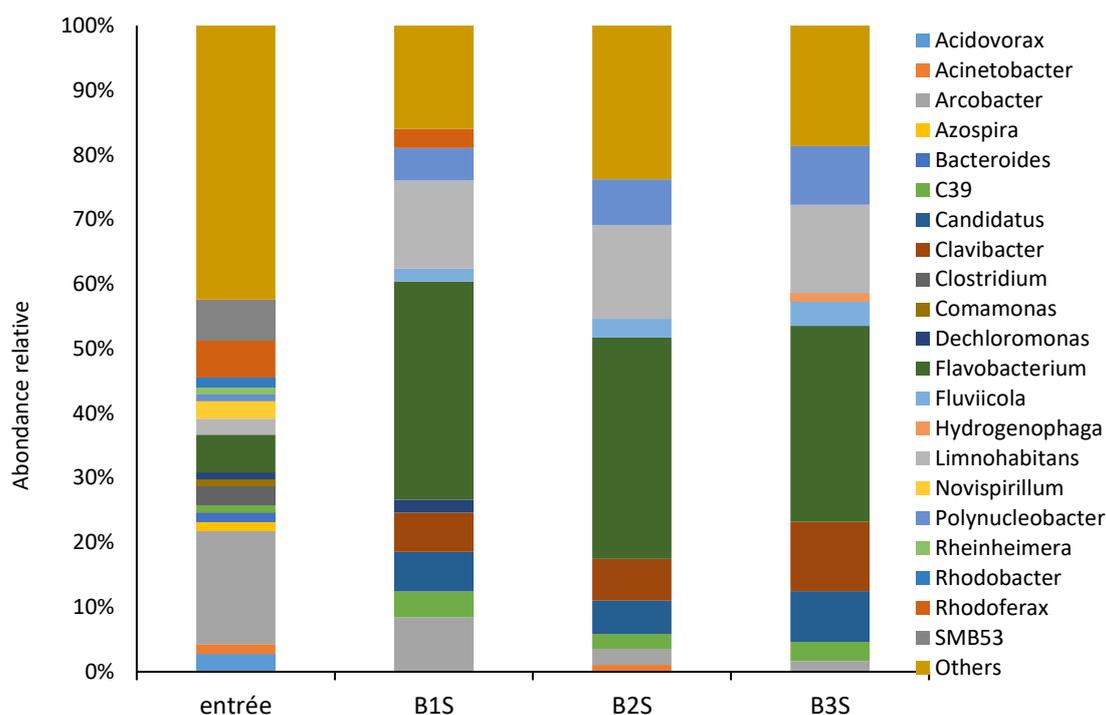


Figure 10-2 : Abondances relatives moyennes (> 5 %) des genres en entrée et en sortie des bassins.

Comme pour les phyla, les indices de Shannon et de Simpson indiquent que la diversité des genres est plus élevée en entrée qu’en sortie avec une forte hétérogénéité (indice de Simpson < 0,1). *Flavobacterium* et *Limnohabitans* représentent presque 50 % des genres en sortie.

Tableau 10-2 : Indice de Shannon et Simpson pour les genres bactériens en entrée et en sortie des bassins. Les valeurs à droite de (±) correspondent aux écarts-types. Le nombre de mesures (n) : 19. Les lettres différentes en indice entre l’entrée et les sorties indiquent une différence significative (p < 0,05)

	Entrée	B1S	B2S	B3S
Indice de Shannon	3,6±0,6 ^a	2,3±0,7 ^b	2,3±0,6 ^b	2,3±0,7 ^b
Indice de Simpson	0,09±0,08 ^a	0,21±0,08 ^b	0,23±0,07 ^b	0,21±0,17 ^b

Les bactéries du genre *Flavobacterium*, appartenant au phylum *Bacteroidetes*, sont connues pour être des pathogènes de poissons (LaFrentz *et al.*, 2022) et ont été signalées comme étant capables de réduire le nitrate (dénitrification aérobie) (Pishgar *et al.*, 2019). La présence de *Flavobacterium* dans les bassins est peut-être responsable de l’absence de cyanobactéries car certaines espèces peuvent inhiber leur croissance (Meyer *et al.*, 2017). *Limnohabitans*, appartenant au phylum *Proteobacteria*, oxyde les nitrites en nitrates (Zhuang *et al.*, 2020) et se développe rapidement sur des substrats dérivés d’algues (Kasalický *et al.*, 2013 ; Šimek *et al.*, 2010) tout comme le genre *Polynucleobacter* (Laas *et al.*, 2022) qui peut en plus utiliser les photoproduits des acides humiques (Horňák *et al.*, 2017). Parmi les autres genres retrouvés en sortie des bassins certains ont la capacité de réduire le nitrate en présence ou absence d’oxygène comme *Arcobacter*, *Comamonas*, *Hydrogenophaga*, *Rhodobacter*, *Rhodofera*, *Acinetobacter* et *Fluviicola* (Bai *et al.*, 2021 ; Idi *et al.*, 2015 ; Kämpfer *et al.*, 2005 ; McIlroy *et al.*, 2016 ; Pishgar *et al.*, 2019). D’autres ont la faculté d’oxyder l’As(III) (*Hydrogenophaga*) ou de réduire Fe(III) (*Rhodofera*) (Fan *et al.*, 2019 ; McIlroy *et al.*, 2016)). En revanche, les genres *Clavibacter* et *Arcobacter* peuvent être classés comme pathogènes, selon l’espèce, le

premier pour les plantes et le deuxième pour l'être humain (Eichenlaub et Gartemann, 2011 ; Kristensen *et al.*, 2020).

Ces résultats présentés montrent les genres les plus abondants (> 1 %) en moyenne sur les dix-neuf campagnes mais d'autres genres ont été retrouvés (abondance relative > 1 %) lorsque les campagnes ont été analysées individuellement (Tableau 10-3). Une partie de ces genres ont une influence non négligeable sur le cycle du soufre et de l'azote tandis que d'autres pourraient être des indicateurs de la présence d'animaux dans les bassins. L'été et le printemps semblent propices pour ces genres bactériens surtout pour ceux liés au cycle du soufre.

Tableau 10-3 : Les autres genres identifiés (abondance relative > 1 %) à la sortie des bassins en fonction des saisons lors de l'analyse individuelle de chaque campagne.

Genre	Fonction	Bassin	saison	Références
<i>Acinetobacter</i>	Dénitrification Pathogène	B1 et B2	été et automne	Xu <i>et al.</i> , 2021 Tian et Wang, 2020
<i>Dechloromonas</i>	Dénitrification Dégradation des composés aromatiques	B1, B2 et B3	printemps, été, automne	Wang <i>et al.</i> , 2019b
<i>Rhodobacter</i>	Dénitrification	B1, B2 et B3	toutes les saisons	Idi <i>et al.</i> , 2015
<i>Allochromatium</i>	Oxydation du soufre	B2	automne	Frigaard et Dahl, 2008
<i>Chromatium</i>	Oxydation du soufre	B2	automne	Frigaard et Dahl, 2008
<i>Anaeromusa</i>	Oxydation du soufre	B2	automne	Xia <i>et al.</i> , 2019
<i>Thiobaca</i>	Oxydation du soufre	B2 et B3	été	Rees <i>et al.</i> , 2002
<i>Sulfuricurvum</i>	Oxydation du soufre	B2 et B3	été, automne	Wang <i>et al.</i> , 2021
<i>Sulfurimonas</i>	Oxydation du soufre	B1	été	Wang <i>et al.</i> , 2021
<i>Desulfobulbus</i>	Réduction du sulfate	B1	automne	Lien <i>et al.</i> , 1998
<i>Desulfotomaculum</i>	Réduction des métaux et du sulfate	B2	été	Li <i>et al.</i> , 2015b
<i>Desulfovibrio</i>	Réduction du sulfate et du soufre	B2	été, automne	Marquis <i>et al.</i> , 2021
<i>Desulfacinum</i>	Réduction du sulfate	B1 et B2	printemps, été	Rupasinghe <i>et al.</i> , 2022
<i>Sulfurospirillum</i>	Réduction des sulfites	B1	été	Simon et Kroneck, 2013
<i>Thermodesulfovibrio</i>	Réduction du sulfate	B3	été et automne	Lan <i>et al.</i> , 2019
<i>Clostridium</i>	Présent dans l'intestin d'oiseaux	B1, B2 et B3	toutes les saisons	Abulreesh <i>et al.</i> , 2004 ; Murphy <i>et al.</i> , 2005
<i>Megamonas</i>	Présent dans l'intestin de canard	B3	automne	Chevrot <i>et al.</i> , 2008

Parmi tous les genres cités jusqu'à présent certains jouent un rôle non négligeable dans la méthanisation et interviennent lors des trois premières étapes qui sont l'hydrolyse, l'acidogénèse et l'acétogénèse (Amin *et al.*, 2021). La dernière étape, la méthanogénèse, qui aboutit à la formation de méthane est toutefois réservée aux archées qui n'ont pas été étudiées.

Les abondances relatives des genres appartenant aux CT et CF n'ont jamais été au-dessus de 1% dans les échantillons du fait de leur faible quantité par rapport à certaines bactéries. L'utilisation de boîtes de Petri reste un excellent moyen pour dénombrer ces bactéries cultivables.

10.2. Les coliformes totaux (CT) et fécaux (CF)

Les CT et CF ont été étudiés lors de cinq campagnes de prélèvement effectuées en 2021 (R59, R60, R64, R65 et R66), de juin à septembre. La quantité de CT et CF (\log_{10} UFC.100 mL⁻¹) est supérieure en entrée par rapport aux sorties avec une réduction logarithmique entre 2 et 2,4 pour CF et entre 1,4 et 1,8 pour CT (Tableau 10-4). Cette réduction logarithmique pour les CF est meilleure que pour d'autres ZRV qui ne dépassent pas 2 (Ayaz, 2008 ; Ergaieg et Ben Miled, 2021 ; Kadlec *et al.*, 2010 ; Llorens *et al.*, 2009). Plusieurs paramètres modifient l'efficacité d'une ZRV vis à vis de ces polluants tels que le TSH, la quantité en entrée et le climat (Ayaz, 2008 ; Shingare *et al.*, 2019 ; Wu *et al.*, 2016). Les effets de la végétation et des saisons ne sont pas encore parfaitement compris.

Tableau 10-4 : Teneurs (\log_{10} UFC.100 mL⁻¹) en CT et CF et réduction logarithmique entre l'entrée et la sortie des bassins. Les valeurs à droite de (\pm) correspondent aux écarts-types. Le nombre de mesures (n) est de 5.

	Entrée	B1S	Réduction log	B2S	Réduction log	B3S	Réduction log
CF	4,6 \pm 0,6	2,3 \pm 1,1	2,1 \pm 1,3	2,0 \pm 0,9	2,4 \pm 0,6	2,4 \pm 1,1	2,1 \pm 0,8
CT	5,4 \pm 0,5	3,9 \pm 0,5	1,5 \pm 1,0	3,6 \pm 0,4	1,8 \pm 0,8	3,8 \pm 0,4	1,4 \pm 0,9

La ZRV est un bon outil pour diminuer la quantité de CT et CF. La réduction des coliformes au sein des ZHA-SS est liée à plusieurs mécanismes : exposition aux biocides excrétés par les végétaux, prédation par des nématodes et des protistes, activité de bactéries ou de virus lytiques, rétention dans des biofilms, mort naturelle et compétition pour les nutriments limitants (Wu *et al.*, 2016). L'inactivation par le rayonnement solaire serait aussi un mécanisme non négligeable.

10.3. Les intégrons de classe 1

Lors de l'analyse des intégrons de classe 1 via le dénombrement du gène *intI1* au sein des bassins, trois variables ont été utilisées :

- la quantité totale d'*ADNr 16s* (\approx nombre de bactéries). Le nombre de copies du gène *ADNr 16s* par génome est spécifique aux types de bactéries et il varie entre 1 et 15 (Větrovský et Baldrian, 2013),
- la quantité absolue d'*intI1* (nombre d'intégrons de classe 1),
- la quantité relative d'*intI1* (nombre d'intégrons de classe 1 par bactéries).

L'étude s'est portée sur quatre campagnes (analyse chronophage et coûteuse) selon trois critères de différenciation (la température, la végétation et l'alimentation) (Tableau 10-5).

Tableau 10-5 : Différents critères des quatre campagnes lors de l'analyse des gènes *ADNr16s* et *intI1*.

Campagne	Température (°C)	Végétation	Alimentation
R26	7	non	RUTP
R27	8	oui	STEU
R31	25	oui	STEU
R35	15	oui	STEU

Globalement, *intI1* a été détecté dans chaque échantillon avec des concentrations absolues et relatives en sortie situées entre $4,7 \times 10^3$ et $1,3 \times 10^6$ nombre de copies du gène *intI1*/mL et entre $1,3 \times 10^{-3}$ et $1,4 \times 10^{-2}$

nombre de copies du gène *int1*/nombre de copies du gène *ADNr 16S*/mL. Pour les quatre campagnes analysées, les concentrations absolues ou relatives des intégrons de classe 1 retrouvées en sortie sont soit significativement supérieures (R26 et R31), soit significativement inférieures (R35), soit similaires (R27) par rapport à celles en entrée (Figure 10-3). Les variations entre les sorties sont souvent très faibles voire nulles exceptées pour la campagne R31. Le nombre de copies du gène *ADNr 16S* retrouvé en sortie est significativement supérieur pour B1S de la campagne R27 et pour les trois sorties de la campagne R31 ; sinon il ne varie pas.

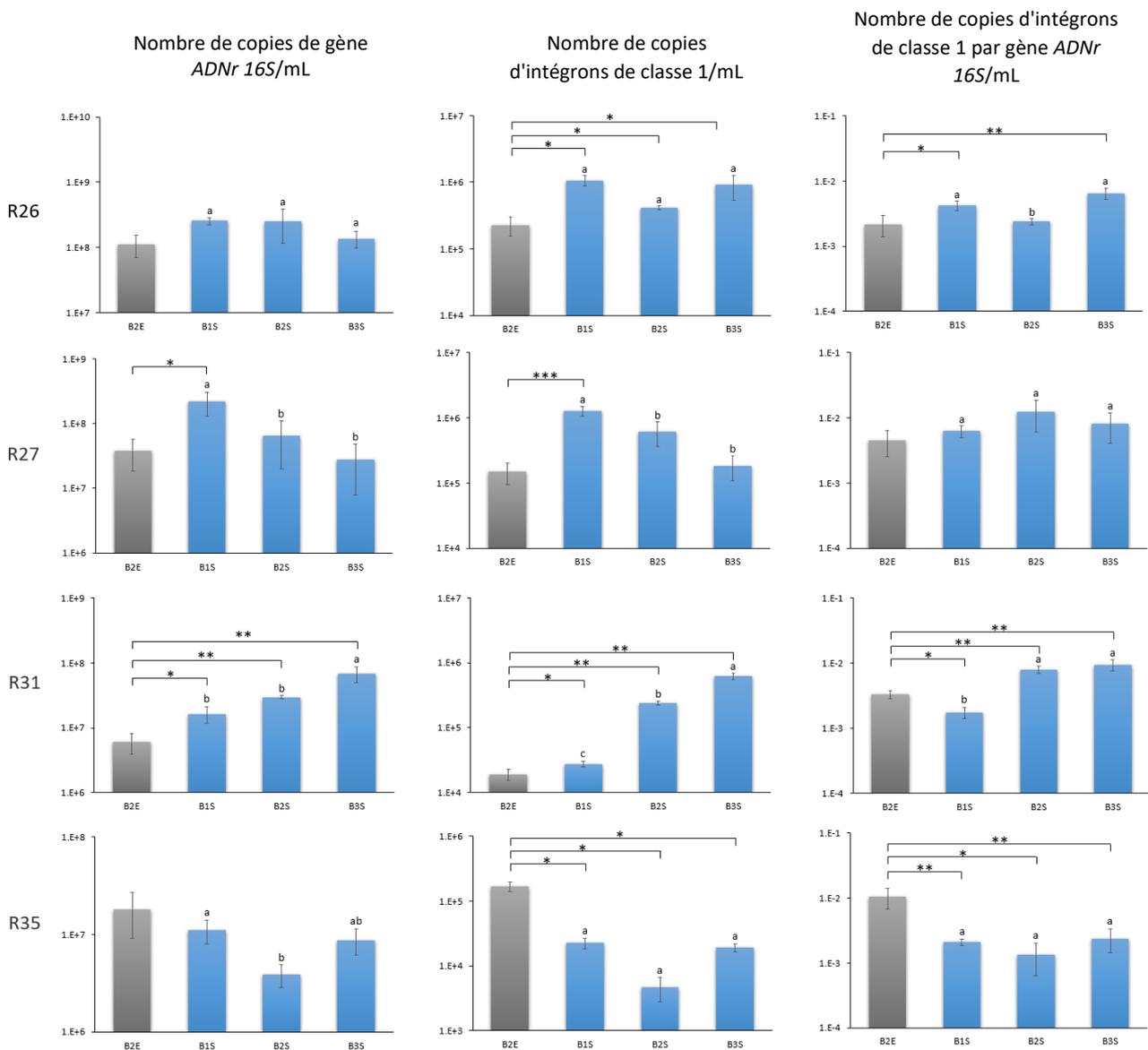


Figure 10-3 : Concentrations absolues des gènes *ADNr 16S* et *int1* et relatives du gène *int1* pour les quatre campagnes (R26, R27, R31 et R35). Nombre de réplicats (n) : 3. * indique une différence significative entre l'entrée et les sorties (* p < 0,05 ; ** p < 0,01 ; *** p < 0,001). Des lettres différentes indiquent une différence significative entre les sorties (p < 0,05).

Pour la campagne R26, les bassins étaient alimentés par un mélange RUTP/eaux usées (Gd : 250 ng.L⁻¹) alors que les eaux en sortie correspondaient à des effluents de STEU (Gd : 803 ng.L⁻¹). Bien que cela n'ait pas été vérifié, la différence de communauté bactérienne entre ces deux types d'eaux peut être à l'origine de l'augmentation du nombre d'intégrons de classe 1 (absolu ou relatif) entre l'entrée et les sorties. L'autre hypothèse est que des échanges horizontaux ont eu lieu au sein des bassins. Les basses températures, qui

peuvent être considérées comme un stress environnemental, sont connues pour favoriser le transfert horizontal de gènes de résistance (ARG) associés à des intégrons (Miller *et al.*, 2014). Il existe une corrélation positive entre le nombre d'intégrons de classe 1 et le nombre d'ARG (Zhang *et al.*, 2017c). Pour les autres campagnes, les eaux en entrée et en sortie correspondaient à des effluents de STEU.

Des comparaisons ont été faites entre les quantités absolues et relatives en intégrons de classe 1 et le nombre de bactéries et des corrélations positives ont été trouvées (Tableau 10-1). Donc lorsque la quantité de bactéries augmente, la concentration absolue d'intégrons de classe 1 augmente par transfert vertical. Fang *et al.* (2017) ont aussi obtenu une corrélation positive entre ces deux variables en indiquant que les ZHA peuvent éliminer les ARG par l'élimination non sélective des bactéries totales. La corrélation positive entre la concentration relative d'intégrons de classe 1 et le nombre de bactéries signifie que les bactéries contenant des intégrons se multiplient plus rapidement que les bactéries sans intégrons.

Tableau 10-6 : Corrélation (Sperman) entre le nombre de bactéries et les concentrations absolue et relative d'intégrons de classe 1. Nombre de mesures (n) par variables : 12. * indique une différence significative ($p < 0,001$).

Variables	Nombre de bactéries (ADNr 16S)	Intégrons de classe 1 (concentration absolue)	Intégrons de classe 1 (concentration relative)
Nombre de bactéries (16S)	1		
Intégrons de classe 1 (concentration absolue)	0,930*	1	
Intégrons de classe 1 (concentration relative)	0,727*	0,874*	1

En revanche, aucune corrélation n'a été trouvée entre ces variables et d'autres paramètres (la température, la concentration en COD, CID, azote, phosphore et la présence ou l'absence de végétaux). Les quatre campagnes analysées montrent un bilan mitigé sur la capacité de la ZRV d'AZHUREV à éliminer spécifiquement les bactéries contenant des intégrons de classe 1 mais ne semble pas favoriser le transfert horizontal. Pourtant les nombreux polluants au sein de la ZRV, micropolluants organiques et ETM sont connus pour induire un stress et favoriser ce transfert (Lundström *et al.*, 2016 ; Maiques *et al.*, 2006 ; Poole, 2017 ; Seiler et Berendonk, 2012). Mais les concentrations retrouvées dans les bassins ne sont pas assez élevées pour induire ce stress comme le décrivent (Berglund *et al.*, 2014) qui ont étudié l'impact de produits pharmaceutiques (concentrations de l'ordre du ng.L^{-1}) sur les ARG dans une ZHA-SS. Durant leur étude, la quantité de produits pharmaceutiques a diminué entre l'entrée et la sortie sans modification du nombre d'ARG.

Conclusion du chapitre

La ZRV a un impact sur la communauté bactérienne provenant de la STEU de Reims et favorise le développement de certains genres bactériens (*Flavobacterium* et *Limnohabitans*), les raisons restent non évidentes à expliquer. Les saisons sont une pression de sélection pour certains genres de bactéries (cycle du soufre) contrairement à d'autres (cycle de l'azote). Les genres liés à la nitrification (oxydation de NH_4^+ en NO_3^-) sont rarissimes et ils oxydent uniquement les NO_2^- (*Limnohabitans*). L'absence des genres bactériens capables de transformer NH_4^+ en NO_2^- est surprenant sachant que ce sont des genres dominants dans les

sédiments de zone humide (Lv *et al.*, 2014). L'étude de la communauté bactérienne des sédiments et des eaux d'une ZRV a montré des résultats similaires à ceux obtenus dans la ZRV de Reims, mais il y avait toutefois présence d'archées capable d'oxyder NH_4^+ (*Nitrososphaera*, *Nitrosopumilus*) (Lang *et al.*, 2018).

La ZRV a une bonne capacité à éliminer les CT et CF, l'analyse durant d'autres saisons que l'été permettrait de valider cette affirmation. Il est difficile de conclure de l'effet de la ZRV sur la propagation ou l'élimination d'intégrons de classe 1 car le nombre de campagnes étudiées est faible et les corrélations avec d'autres variables sont peu nombreuses. Pour le moment, il semblerait que le nombre d'intégrons de classe 1 dans les eaux soit régi principalement par le nombre de bactéries. Il est à noter que lors de la quantification de l'abondance des gènes par qPCR, les gènes des bactéries vivantes et mortes sont inclus, de sorte que les résultats ne représentent pas nécessairement la proportion réelle de bactéries vivantes qui pourraient contenir ces intégrons.

Après la caractérisation des végétaux puis des bactéries, la faune est le dernier groupe des êtres vivants étudiés durant le travail de thèse et la richesse faunistique apportée par la création des bassins mérite de lui dédier un chapitre.

Chapitre 11. La faune sauvage

Avant la création de la ZRV, la zone était occupée par des ligneux (Figure 11-1) avec une biodiversité faunistique principalement « terrestre », non dépendante d'un milieu aquatique (reproduction, habitat, alimentation). La destruction de cette surface boisée au profit de trois bassins a perturbé cet écosystème. Des mesures compensatoires suite au défrichement ont été imposées avec plantations d'essences sur une surface représentant 150 % de celle qui avait été détruite (Annexe 24).



Figure 11-1 : Occupation du sol avant (2014) et après (2020) la construction de la ZRV (images : google earth).

L'objectif secondaire du projet AZHUREV était de créer un réservoir pour la biodiversité (« V » comme Vivant). Les zones humides sont connues pour être les écosystèmes les plus productifs au monde (Mitsch et Gosselink, 2015). D'innombrables espèces d'oiseaux, de mammifères, de reptiles, d'amphibiens, de poissons et d'invertébrés dépendent de l'eau et de la végétation des habitats humides (Maltby et Barker, 2009 ; Zedler et Kercher, 2005). Il était certain que la faune allait s'approprier ce nouveau terrain de jeu surtout que d'autres zones aquatiques existent à proximité de la ZRV (étang, rivière). Mais quelles espèces ont été attirées par cette zone ? Est-ce que la différence de qualité de l'eau entre l'entrée et la sortie modifie la biodiversité de macroinvertébrés (eqIBGN) ?

L'étude de la biodiversité faunistique de la ZRV n'a été réalisée que partiellement par manque de temps mais surtout de compétences. L'identification des espèces qui gravitent autour de cette ZRV est incomplète et la liste qui sera présentée dans ce chapitre ne sera pas exhaustive. De plus, l'absence de dénombrement ne permet pas de calculer des indices de diversité comme pour les bactéries sauf pour l'IBGN_{eq}. Les principales espèces qui ont été aperçues et identifiées durant les campagnes de prélèvements appartiennent à la classe des oiseaux (15 espèces), des amphibiens (1 genre), des insectes (17 espèces), des mammifères (2 espèces) et des gastéropodes (1 genre) (Tableau 11-1 et Annexe 25). Les espèces identifiées lors des prélèvements pour définir l'IBGN_{eq} ne sont pas intégrées dans ce tableau.

Tableau 11-1 : Liste des espèces identifiées lors des campagnes de prélèvements (41 campagnes) et fréquence d'observation par rapport à toutes les campagnes (souvent : > 30 campagnes ; parfois : < 20 campagnes ; rare : < 10 campagnes).

Classe	Ordre	Nom latin	Nom commun	Fréquence (les nombres entre parenthèses correspondent aux nombre d'individus observés)	Liste rouge (1)
Oiseaux	<i>Anseriformes</i>	<i>Cygnus olor</i>	Cygne tuberculé	souvent (entre 1 et 29)	LC
		<i>Anas platyrhynchos</i>	Canard colvert	souvent (entre 2 et 6)	LC
		<i>Callonetta leucophrys</i>	Canard à collier noir	une fois (1)	LC
		<i>Tadorna tadorna</i>	Tadorne de Belon	deux fois (2)	
	<i>Pelecaniformes</i>	<i>Ardea cinerea</i>	Héron cendré	souvent (1)	LC
	<i>Gruiformes</i>	<i>Fulica atra</i>	Foulque macroule	souvent (10 et > 60)	LC
	<i>Podicipediformes</i>	<i>Tachybaptus ruficollis</i>	Grèbe castagneux	parfois (1 ou 2)	LC
	<i>Charadriiformes</i>	<i>Chroicocephalus ridibundus</i>	Mouette rieuse	parfois (> 50)	LC
		<i>Actitis hypoleucos</i>	Chevalier guignette	rare (1)	LC
	<i>Passeriformes</i>	<i>Motacilla cinerea</i>	Bergeronnette des ruisseaux	rare (> 10)	LC
		<i>Acrocephalus scirpaceus</i>	Rousserolle effarvatte	souvent (> 10)	LC
		<i>Delichon urbicum</i>	Hirondelle de fenêtre	exclusivement au printemps et en été (> 200)	LC
		<i>Riparia riparia</i>	Hirondelle de rivage		LC
		<i>Hirundo rustica</i>	Hirondelle rustique		LC
Amphibien	<i>Anura</i>	<i>Pelophylax sp.</i>	« Grenouille verte »	Exclusivement au printemps et en été (ND)	LC
Insecte	<i>Odonata</i>	<i>Coenagrion scitulum</i>	Agrion mignon	ND	LC
		<i>Ischnura elegans</i>	Agrion élégant	ND	LC
		<i>Crocothemis erythraea</i>	Libellule écarlate	ND	LC
		<i>Libellula quadrimaculata</i>	Libellule à quatre taches	ND	LC
		<i>Aeshna mixta</i>	Æschne mixte	ND	LC
	<i>Lepidoptera</i>	<i>Polyommatus icarus</i>	Argus bleu	ND	LC
		<i>Vanessa atalanta</i>	Vulcain	ND	LC
	<i>Hymenoptera</i>	<i>Apis mellifera</i>	Abeille domestique	ND	LC
		<i>Vespula sp.</i>	« Guêpe »	ND	
	<i>Hemiptera</i>	<i>Bombus terrestris</i>	Bourdon terrestre	ND	LC
		<i>Hyalopterus pruni</i>	Puceron farineux du prunier	ND	NE
	<i>Coleoptera</i>	<i>Cetonia aurata</i>	Cétoine dorée	ND	NE
		<i>Rhagonycha fulva</i>	Téléphore fauve	ND	NE
		<i>Meligethes sp.</i>		ND	NE
	<i>Diptera</i>	<i>Eristalis tenax</i>	Éristale gluante	ND	NE
		<i>Sphaerophoria scripta</i>	Syrphe porte-plume	ND	NE
		<i>Culex pipiens</i>	Moustique commun	ND	NE
		<i>Chironomus sp.</i>	Chironomes	ND	NE
	Gastéropode	<i>Pulmonata</i>	<i>Lymnaea sp.</i>	Limnée	ND
Mammifère	<i>Rodentia</i>	<i>Myocastor coypus</i>	Ragondin	ND	LC
		<i>Ondatra zibethicus</i>	Rat musqué	ND	LC

(1) Liste rouge de l'UICN : <https://www.iucnredlist.org/>

ND : non déterminé, LC : préoccupation mineure, NE : non évalué.

11.1. Sur les berges

Les végétaux des berges, surtout les angiospermes, sont une première niche écologique. Ils fournissent du nectar et/ou du pollen aux insectes pollinisateurs (lépidoptère, hyménoptère, diptère, coléoptère) qui en contrepartie vont transporter le pollen (gamète mâle) des anthères vers le stigmate pour contribuer à la fécondation des gamètes femelles. Ces insectes sont déterminants pour la fécondation des végétaux allogames contrairement aux végétaux autogames. La richesse des pollinisateurs sur un site donné n'est pas

corrélée à la richesse des espèces végétales (Ebeling *et al.*, 2008) mais à l'attractivité des végétaux (réflectance, concentration du nectar en sucre et en acides aminés) (Fornoff *et al.*, 2017). Cette attractivité n'a pas été déterminée pour chaque espèce végétale mais les ombellifères étaient les plus attrayantes. En plus de fournir le couvert, les végétaux sont aussi des hôtes pour les chenilles de papillons, par exemple les légumineuses (Janz *et al.*, 2005) pour l'argus bleu ou les orties (Stefanescu, 2001) pour le vulcain. Ce sont aussi des lieux de reproduction. Cette cohorte d'insectes est donc indispensable pour la corolle de végétaux entourant les bassins et inversement.

11.2. Dans les bassins

Les bassins sont la deuxième niche écologique, qu'il est possible de séparer en deux zones, une au-dessus de la surface de l'eau et l'autre en dessous. Les oiseaux correspondent à la famille la plus représentée au-dessus de la surface. La présence des cygnes tuberculés et des foulques macroules a été permanente contrairement aux autres espèces. Le nombre de foulques était en constante évolution (20 en 2020, > 60 en 2021) dans les bassins avec une préférence pour B2 et B3 tandis que les cygnes étaient plus nombreux (maximum d'adultes : 30) en hiver par rapport à l'été (maximum d'adultes : 4). Cette différence d'individus pour les cygnes tuberculés est due à la présence de migrateurs en hiver (pays nordiques) parmi les sédentaires et au recouvrement des bassins par les végétaux flottants. La présence de végétaux émergents, *P. australis*, a été extrêmement bénéfique pour la prolifération de ces deux espèces car elles ont eu l'occasion d'y implanter leur nid en utilisant le matériel végétal trouvé à proximité (*P. australis* coupés, algues, cératophylles). Des recherches antérieures ont suggéré que la végétation aquatique émergente profite à plusieurs espèces d'oiseaux nicheurs des zones humides (Ma *et al.*, 2010 ; McKinstry et Anderson, 2002 ; Sebastián-González *et al.*, 2010). Elle peut offrir de bonnes opportunités de nidification, ainsi qu'une protection contre les prédateurs pour certaines espèces (Froneman *et al.*, 2001 ; McKinstry et Anderson, 2002 ; Sebastián-González *et al.*, 2010).

Les nombreux nids de foulques (> 15 en 2020 et 2021 dans B2 et B3) expliquent l'évolution constante de cette espèce, tandis que les nids de cygnes sont apparus en 2021, avec un nid dans B2 et un autre dans B3. Le mâle de ces deux bassins lors de la couvaison par la femelle (début de la couvaison : avril) n'acceptait pas la présence d'autres cygnes dans les bassins qui étaient donc restreints à occuper B1.



Figure 11-2 : La portée de cygnons de B2, (a) couvaion, (b) quelques jours, (c) 1 mois et (d) 3 mois après la naissance.

Malgré la protection fournie par *P. australis*, les nids des foulques macroules étaient régulièrement pillés par les corvidés. Les bassins n'ont pas fourni d'habitat de nidification valable pour différents groupes d'oiseaux tels que le héron cendré (observation d'un héron/campagne), la mouette rieuse ou encore le chevalier guignette bien qu'ils aient utilisé les bassins comme source de nourriture. La présence de canetons ou de poussins de grèbe castagneux atteste de couvaisons sur le site mais la nidification n'a pas été observée.

Les végétaux flottants et émergents (lemnacées, *Cladophora sp.*, cératophylles) étaient la principale source de nourriture pour certains oiseaux (cygnes tuberculés, foulques macroules, canards colverts). Selon les études, le pâturage par ces oiseaux peut entraîner (O'Hare *et al.*, 2007) ou non une réduction (Perrow *et al.*, 1997) de la biomasse végétale. Ceci n'a pas été étudié mais le retard de l'apparition de *Cladophora sp.* en 2021 dans B1 est peut-être causé par la forte densité des cygnes tuberculés (> 10) exclus des autres bassins qui se nourrissaient de cette algue. La présence des cératophylles en dormance en hiver est peut-être le paramètre qui a maintenu une population de ces espèces élevées durant cette saison (Perrow *et al.*, 1997). Les autres espèces se nourrissant d'insectes, de gastéropodes ou d'amphibiens (mouette rieuse, grèbe castagneux, héron cendré, hirondelle, bergeronnette, rousserolle effarvate, chevalier guignette) n'étaient pas présentes en hiver.

L'effet des végétaux émergents est positif pour la reproduction de certaines espèces d'oiseaux mais une végétation haute et dense pourrait aussi limiter l'accessibilité et avoir un effet négatif sur la recherche de nourriture et la détection des proies (Kačergytė *et al.*, 2021 ; Ma *et al.*, 2010). Ainsi, un excès de végétation émergente pourrait entraîner une diminution du nombre d'oiseaux nicheurs. Par ailleurs, les foulques ou les cygnes ont besoin de zones libres pour prendre leurs envols.

Les deux dernières espèces qui ont marqué morphologiquement les bassins sont le ragondin et le rat musqué. Ces deux espèces sont inscrites sur la liste des espèces susceptibles d'occasionner des dégâts par l'arrêté du 2 septembre 2016 relatif au contrôle par la chasse des populations de certaines espèces non indigènes et fixant, en application de l'article R. 427-6 du code de l'environnement, la liste, les périodes et les modalités de destruction des espèces non indigènes d'animaux classés nuisibles sur l'ensemble du territoire métropolitain. Les différences notables entre ces deux espèces sont la taille qui est plus imposante chez le ragondin et l'habitat, essentiellement des terriers dans les berges pour le ragondin alors que le rat musqué construit des huttes (Figure 11-3).



Figure 11-3 : Hutte de rats musqués.

Le nombre de terriers n'a pas été défini mais la capture de plus de 50 individus en trois mois en 2022 par un piégeur atteste de la présence non négligeable de ces rongeurs. Les premières huttes de rats musqués sont apparues en janvier 2021 au sein des bancs de *P. australis* de B2 (deux huttes) et B3 (trois huttes) et ont été construites principalement avec ces dernières. Cette destruction de la végétation émergente par les rats musqués a déjà été répertoriée (Connors *et al.*, 2000 ; Farrell *et al.*, 2010 ; Higgins et Mitsch, 2001) et de fortes densités de rats musqués peuvent réduire la richesse et l'abondance des espèces végétales (Danell, 1979 ; Sarneel *et al.*, 2011 ; Vermaat *et al.*, 2016). De plus, les rats musqués entrent en compétition pour les ressources avec les espèces indigènes, notamment les oiseaux aquatiques (Pöysä *et al.*, 2017) et peuvent également avoir un impact négatif sur le succès de la nidification de certains oiseaux (Scofield et Reyes-Arriagada, 2013). Mais le couple de cygnes en 2021 dans B2 a utilisé une ancienne hutte comme nid pour la couvaison. Cette pratique est courante pour les oiseaux aquatiques (Hickey et Malecki, 1997 ; Kiviat, 1978 ; Ness et Klaver, 2016).

En dessous de la surface de l'eau, d'autres espèces plus petites se sont développées, les macroinvertébrés. Le prélèvement et l'identification de ces animaux ont été réalisés par Philippine Morlot (stage de 3^{ème} année de licence) au cours de l'année 2021 pour déterminer l'IBGN_{eq} dans la partie amont et aval de B3 (Tableau 11-2). Pour l'explication de cet indice se référer à la section 4.4.5. Le GFI est de 2 dans la partie amont et aval et est représenté par les *Gammaridae* ; d'après le GFI le degré de polluosensibilité est assez faible. La richesse taxonomique spécifique augmente entre l'amont et l'aval. En effet, 36 familles et 1517 individus ont été observés dans la partie aval contre seulement 21 familles et 1487 individus dans la partie amont (Annexe 26). L'IBGN_{eq} obtenu pour l'amont est de 8/20 (médiocre) et pour l'aval de 11/20

(moyen) ; l'état écologique s'améliore dans le bassin 3. Les indices de Simpson et Shannon calculés pour les familles montrent une augmentation de la richesse et de l'hétérogénéité en aval par rapport à l'amont.

Tableau 11-2 : Résultats de l'IBGN_{eq} pour la partie amont et aval de B3.

Paramètres	Partie amont	Partie aval
GFI	2	2
Taxon indicateur	<i>Gammaridae</i>	<i>Gammaridae</i>
CV	21	36
Note	8	11
Indice de Simpson (famille)	0,22	0,19
Indice de Shannon (famille)	2,58	2,73

Lors de la détermination de cet indice plusieurs larves d'odonates, de lépidoptères, d'éphéméroptères, de diptères mais aussi des coléoptères, des crustacés et des mollusques ont été identifiés. Ils peuvent être qualifiés, selon l'espèce, de détritivores, de prédateurs, de parasites, de déchetiers ou de broyeurs. Donc la colonne d'eau est un berceau pour une grande partie des imagos d'insectes retrouvés au-dessus de la surface de l'eau. Au sein de la colonne d'eau les végétaux aquatiques, les sédiments et l'eau libre forment des microhabitats bien distincts. Après avoir étudié sept types d'habitats, Walker *et al.* (2013) ont défini quatre catégories de microhabitat, *Phragmites sp.* et *Nymphaea sp.* formant un premier groupe ; *Callitriche sp.*, *Ceratophyllum sp.* et *Elodea sp.* formant un second groupe, le substrat un troisième groupe et l'eau libre un quatrième. Ils soulignent l'importance de favoriser la croissance des macrophytes pour maintenir un niveau élevé de richesse en espèces dans ces écosystèmes. Vanacker *et al.* (2018) sont du même avis mais en insistant aussi sur l'importance de la qualité de l'eau. Ils ont observé une plus grande diversité des espèces de libellules dans des eaux présentant des concentrations de chlorophylle inférieures à 127 µg.L⁻¹, une transparence de l'eau supérieure à 67 cm, des concentrations de TN inférieures à 2,30 mg.L⁻¹ et un minimum de 5 % de couverture végétale aquatique. Dans la ZRV de Reims, les œufs et les jeunes larves sont rapidement recouverts par une couche de végétaux flottants dans une colonne d'eau souvent dépourvue d'oxygène, ce qui pourrait avoir un effet inhibiteur sur leur développement ultérieur.

Les amphibiens sont aussi sensibles aux concentrations en azote et en phosphore (Rannap *et al.*, 2020) mais les « grenouilles vertes » (*Pelophylax sp.*), présentes dans la ZRV, peuvent tolérer des habitats plus variables que la grenouille des champs, *Lissotriton vulgaris* ou le triton crêté (absents de la ZRV). Il est intéressant de noter qu'aucune fraie (œufs) de grenouilles n'a été observée durant les trois années de suivi. Les trois espèces les plus communes (*Pelophylax ridibundus* (grenouille rieuse), *Pelophylax lessonae* (grenouille de Lessona) et leur hybridation *Pelophylax kl. Esculentus* (grenouille commune)) appartenant aux genres *Pelophylax sp.* sont très ressemblantes morphologiquement (coloration et taches sur le dos similaire) et n'ont pas été identifiées.

Conclusion du chapitre

L'étude de la biodiversité faunistique est un métier à part entière, l'éthologie, et cette zone d'étude mériterait une analyse plus en profondeur car comme l'a démontré cette recherche, la réalisation de bassins

et les végétaux qui se sont développés dans les bassins et sur les berges ont fourni des avantages écologiques auxiliaires pour la faune tels qu'un habitat, une zone de reproduction ou une réserve alimentaire. La présence de végétaux émergents est cruciale mais ne doit pas recouvrir la totalité des bassins pour laisser des zones libres. Il serait peut-être utile de revégétaliser une partie du bassin 1 pour permettre une plus grande nidification. La taille des bassins est idéale car selon Kačergytė *et al.* (2021), plusieurs petites zones humides (1 ha) prises ensemble sont similaires ou supérieures à une grande zone humide avec une superficie totale similaire, en matière de richesse des espèces, d'abondance des couples et de poussins produits.

Cette grande biodiversité faunistique pourrait avoir un impact sur la communauté bactérienne (apport par les fèces) mais aussi sur les divers polluants dans les eaux via l'adsorption et la bioaccumulation (Li *et al.*, 2021). D'ailleurs ces bactéries/polluants sont peut-être la cause de la mort de trois cygnes et d'une foulque, certaines bactéries ou certains virus peuvent leur être fatal bien que la piste d'une mort naturelle ne soit pas à écarter. Il serait intéressant d'analyser les fèces de certains animaux pour obtenir des premiers renseignements sur cette bioaccumulation.

En outre, les résultats ont montré que la ZRV est située dans la dynamique de flux migratoires (hirondelles, papillons (vulcains), cygnes, tadorne de Belon) et qu'elle joue un rôle important pour la biodiversité, tant au niveau local, qu'à l'échelle mondiale.

D'après l'IBGN_{eq} la qualité de l'eau, qui s'écoule dans les bassins, est améliorée et la grande richesse des espèces que contient cette zone d'étude montre à quel point ces écosystèmes aquatiques sont primordiaux pour cette faune et même si Li *et al.* (2021b) indiquent que les zones humides artificielles ne sont pas propices à la survie à long terme de la plupart des organismes aquatiques contrairement aux zones naturelles, il est préférable de voir le verre à moitié plein et d'encourager leur création.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GNERERALE

La ZRV installée à la sortie de la STEU du Grand Reims a montré sa capacité à réaliser un traitement de finition des effluents de STEU mais aussi des RUTP car les eaux en sortie sont moins concentrées en polluants que celles en entrée (Tableau C-1). Toutefois, l'efficacité est à nuancer en fonction des polluants analysés et des saisons. L'azote qui est souvent pointé du doigt pour sa faculté à promouvoir l'efflorescence d'algues (la ZRV en est un bon exemple) est facilement éliminé des bassins principalement par un consortium de microorganismes (bactéries/archées) qui transforme l'ammonium en azote gazeux (diazote ou oxyde d'azote) en passant par des intermédiaires comme les nitrites et les nitrates. Le phosphore est aussi responsable de l'eutrophisation des cours d'eau mais contrairement à l'azote, les microorganismes n'ont pas la capacité de le convertir en phosphore gazeux et les concentrations en sortie égalent celles en entrée. Ces résultats, pour le phosphore, ne sont pas surprenants car c'est un élément récalcitrant des zones humides artificielles où seul le choix du substrat serait important pour espérer le retenir efficacement (Scholz et Lee, 2005 ; Vymazal, 2011a). Les mécanismes sont plus complexes pour l'élimination des ETM et il n'a pas été possible de déterminer lesquels étaient prépondérants mais seulement d'émettre des hypothèses (précipitation/coprécipitation, adsorption, oxydation). La précipitation/coprécipitation par les carbonates semble tout de même être un processus majeur car les eaux mais aussi les sédiments contiennent des concentrations non négligeables en carbonates (Yu *et al.*, 2022). L'efficacité de la ZRV pour ces polluants reste mitigée car elle peut agir comme un puits (par exemple pour le zinc, le cadmium ou le cuivre) ou une source (par exemple pour le nickel et l'arsenic). La libération des ETM par la ZRV est due à la pollution historique du sol. Comme pour le phosphore le choix du substrat est déterminant dans leur élimination (Yu *et al.*, 2022). Pour les micropolluants organiques, certains ne sont pas éliminés (PFOS, AMPA et Gd (complexé avec un agent organique)) contrairement à d'autres (produits pharmaceutiques). Selon leurs propriétés physico-chimiques, les produits pharmaceutiques n'ont pas le même degré de sensibilité pour les trois processus d'élimination que sont la biodégradation, l'adsorption et la photodégradation. La photodégradation est un processus actif au sein de la ZRV car il a pu être observé la modification qu'elle engendre sur la composition de la matière organique (acides humiques et protéines de type tryptophane). Les derniers polluants qui ont été suivis sont des polluants biologiques (coliformes et intégrons de classe 1) et plusieurs mécanismes peuvent entraîner leur diminution à la sortie des bassins comme la prédation, la photolyse, l'adsorption sous forme de biofilm ou la mort naturelle. Les intégrons de classe 1, qui « indiquent » la quantité de bactéries antibiorésistantes dans les eaux, suivent la même tendance que les bactéries totales (gène *ADNr16s*) et cela démontre que la ZRV n'impacte pas spécifiquement les bactéries résistantes. Les différences notables entre les bassins, qui sont la végétation plantée et le TSH, ont eu un faible impact sur l'épuration de l'eau.

Tableau C-1 : Effet général de la ZRV sur divers polluants durant les trois années de suivi. Les valeurs à droite de (\pm) sont les écarts-types. Les valeurs des sorties avec des lettres en exposant différentes de l'entrée sont significativement différentes ($p < 0,05$).

Paramètre	Entrée	B1S	B2S	B3S	Effet général ⁽¹⁾
DOC (mg.L ⁻¹)	7,0±1,2 ^a	7,9±2,0 ^b	7,9±1,9 ^b	8,3±2,1 ^b	↗
TN (mg N.L ⁻¹)	4,2±4,2 ^a	1,9±1,2 ^b	1,8±1,0 ^b	1,7±1,1 ^b	↘
NH ₄ ⁺ (mg N.L ⁻¹)	1,0±0,4 ^a	1,1±0,9 ^b	0,6±0,6 ^b	0,7±0,8 ^b	↘
NO ₃ ⁻ (mg N.L ⁻¹)	3,1±4,8 ^a	0,7±1,0 ^b	0,8±1,3 ^b	0,7±1,3 ^b	↘
NO ₂ ⁻ (mg N.L ⁻¹)	0,2±0,2 ^a	0,1±0,1 ^b	0,1±0,1 ^b	0,1±0,1 ^b	↘
PO ₄ ³⁻ (mg P.L ⁻¹)	0,4±0,2 ^a	0,4±0,2 ^a	0,4±0,3 ^a	0,4±0,3 ^a	→
As (µg.L ⁻¹)	0,5±0,2 ^a	1,2±1,1 ^b	1,5±1,7 ^b	1,4±0,9 ^b	↗
Cd (µg.L ⁻¹)	0,010±0,006 ^a	0,006±0,005 ^b	0,007±0,005 ^b	0,006±0,004 ^b	↘
Co (µg.L ⁻¹)	0,8±0,2 ^a	0,7±0,2 ^b	0,7±0,3 ^b	0,6±0,3 ^b	↘
Cu (µg.L ⁻¹)	3,9±2,3 ^a	2,8±2,4 ^b	2,2±1,5 ^b	2,0±1,4 ^b	↘
Fe (µg.L ⁻¹)	84±27 ^a	89±47 ^a	91±53 ^a	109±49 ^a	→
Ni (µg.L ⁻¹)	3,5±0,8 ^a	4,2±1,0 ^b	4,7±1,5 ^b	4,9±1,7 ^b	↗
Mn (µg.L ⁻¹)	21±7 ^a	18±18 ^a	15±11 ^a	35±34 ^a	→
Pb (µg.L ⁻¹)	0,2±0,1 ^a	0,2±0,2 ^a	0,2±0,2 ^a	0,3±0,2 ^a	→
Zn (µg.L ⁻¹)	38±19 ^a	14±10 ^b	14±9 ^b	12±8 ^b	↘
Gd (ng.L ⁻¹)	591±349 ^a	569±227 ^a	560±239 ^a	531±211 ^a	→
Aténolol (µg.L ⁻¹)	0,31±0,07 ^a	0,17±0,05 ^b	0,15±0,03 ^b	0,10±0,01 ^b	↘
Carbamazépine (µg.L ⁻¹)	0,52±0,08 ^a	0,41±0,11 ^b	0,43±0,10 ^b	0,39±0,05 ^b	↘
Diclofénac (µg.L ⁻¹)	1,09±0,11 ^a	0,53±0,26 ^b	0,58±0,25 ^b	0,38±0,14 ^b	↘
Gabapentine (µg.L ⁻¹)	1,35±0,23 ^a	1,04±0,28 ^b	1,13±0,24 ^a	0,96±0,17 ^b	↘
Irbésartan (µg.L ⁻¹)	2,84±0,49 ^a	1,91±0,51 ^b	2,09±0,48 ^b	1,66±0,32 ^b	↘
Kétoprofène (µg.L ⁻¹)	0,20±0,05	< LQ	< LQ	< LQ	↘
Lidocaïne (µg.L ⁻¹)	0,20±0,01 ^a	0,12±0,06 ^b	0,12±0,05 ^b	0,10±0,02 ^b	↘
Metformine (µg.L ⁻¹)	2,71±1,75 ^a	1,55±0,79 ^b	1,39±0,54 ^b	1,26±0,53 ^b	↘

Métoprolol ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,20±0,01	< LQ	< LQ	< LQ	↘
Oxazépam ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1,06±0,17 ^a	0,84±0,24 ^b	0,82±0,16 ^b	0,74±0,07 ^b	↘
Propranolol ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,41±0,04 ^a	0,20±0,12 ^b	0,20±0,09 ^b	0,10±0,02 ^b	↘
Sotalol ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,87±0,15 ^a	0,67±0,22 ^b	0,72±0,18 ^b	0,55±0,11 ^b	↘
Sulfaméthoxazole ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,28±0,06 ^a	0,19±0,06 ^b	0,21±0,04 ^b	0,16±0,06 ^b	↘
Tramadol ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1,47±0,20 ^a	1,10±0,32 ^b	1,27±0,16 ^b	0,67±0,18 ^b	↘
PFOS (ng.L^{-1})	27±13 ^a	20±10 ^a	25±13 ^a	24±12 ^a	→
CF (\log_{10} UFC.100 ml ⁻¹)	4,6±0,6 ^a	2,3±1,1 ^b	2,0±0,9 ^b	2,4±1,1 ^b	↘
CT (\log_{10} UFC.100 ml ⁻¹)	5,4±0,5 ^a	3,9±0,5 ^b	3,6±0,4 ^b	3,8±0,4 ^b	↘

(1) (↗) : augmentation, (↘) : diminution et (→) : pas de changement entre l'entrée et les sorties

Les végétaux aquatiques, qu'ils soient opportunistes (*Ceratophyllum submersum*, *Ceratophyllum demersum*, *Cladophora sp.*, *Lemna minor*, *Lemna gibba*, *Wolffia sp.*) ou non (*Phragmites australis*), ont un effet direct modeste sur la qualité de l'eau. En revanche, ils ont un rôle indirect important car ils apportent de la matière organique dans les sédiments (sites d'adsorption) lors de leur sénescence et stimulent la croissance des bactéries en leur fournissant une source de carbone et un support pour se développer. Ces végétaux sont aussi responsables d'une stratification au sein de la colonne d'eau avec présence de zones oxiques et anoxiques. Ces zones anoxiques sont profitables aux bactéries pour réduire les sulfates en sulfure d'hydrogène, permettant la précipitation/coprécipitation des ETM, ou les nitrates en $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ mais elles favorisent également la réduction des oxyhydroxydes avec libération d'ETM. L'utilisation par les microorganismes des végétaux morts comme source d'énergie peut aussi entraîner la libération de méthane (CH_4).

Les bactéries sont omniprésentes dans les bassins et de nombreux genres retrouvés en sortie intègrent les cycles de l'azote (*Acinetobacter*, *Arcobacter*, *Comamonas*, *Flavobacterium*, *Fluviicola*, *Hydrogenophaga*, *Rhodobacter*, *Rhodoferrax*), du soufre (*Allochrochromatium*, *Anaeromusa*, *Chromatium*, *Desulfobulbus*, *Desulfotomaculum*, *Desulfovibrio*, *Defulfacinum*, *Sulfuricurvum*, *Sulfurimonas*, *Sulfurospirillum*, *Thiovirga*) et du carbone.

Les saisons sont marquantes car elles régulent l'activité microbienne, la photodégradation et le développement des végétaux (température et période d'ensoleillement) ce qui impacte de nombreux processus. Durant l'hiver les mécanismes d'élimination sont ralentis par le froid et la faible intensité lumineuse et seule l'adsorption subsiste, contrairement à l'été.

L'activité de la faune locale est aussi modifiée par les saisons mais le paramètre essentiel qui séduit ces animaux est la végétation. Dans les bassins, les végétaux émergents (*P. australis*) sont très convoités (i) par les rats musqués qui bâtissent des huttes après les avoir coupés et (ii) par les oiseaux qui s'en servent pour installer leur nid (foulques macroules, canards colverts, grèbes castagneux et cygnes tuberculés) tandis que les autres végétaux aquatiques (cératophylles, lemnacées et algues) sont une source de nourriture inépuisable. D'ailleurs les végétaux submergés renferment de nombreuses familles de macroinvertébrés (détritivores, prédateurs, parasites, déchetiseurs ou broyeurs) qui sont des indicateurs de la qualité de l'eau (IBGN_{eq}). D'après l'IBGN_{eq} déterminé dans B3, la qualité de l'eau est meilleure dans la partie aval (note : 11/20) par rapport à la partie amont (note : 8/20) du bassin. Sur les rives, les angiospermes fournissent nourriture et zone de reproduction pour une cohorte de pollinisateurs. Elles peuvent même servir d'hôte pour certaines chenilles de papillon. Le suivi de la flore et de la faune montre que l'aménagement de la ZRV est un réservoir pour la biodiversité et qu'un écosystème s'est mis en place au cours des années de maturation des bassins.

Le faucardage annuel ne semble pas obligatoire pour la ZRV car cela peut empêcher la repousse de végétaux (*Glyceria maxima*), entraîner une destruction de l'habitat de la faune et favoriser le transfert de certains ETM présents dans les sédiments vers la colonne d'eau. De plus, le coût n'est pas négligeable. L'apport de matière organique par les végétaux lors de la sénescence est utile pour adsorber les polluants de l'année suivante mais aussi pour alimenter les bactéries donc l'éliminer serait sans intérêt. Mais une trop grande accumulation de matière organique pourrait être un problème sur le long terme et un curage serait peut-être alors judicieux. Cela ne veut pas dire que la surveillance et l'entretien de la ZRV doivent être négligés car l'obstruction des grilles par les végétaux vivants ou morts, en sortie du fossé de répartition et des bassins, reste une des principales préoccupations qui provoque une déstabilisation de l'équipartition des masses d'eau et un débordement des bassins. Lors des saisons propices au développement des végétaux (été et printemps), une visite toutes les semaines pour éliminer les végétaux des grilles du fossé de répartition est obligatoire et après la sénescence des végétaux, une visite en hiver doit être réalisée à la sortie des bassins. D'après Parde *et al.* (2021) les ZHA ne nécessitent que 1 à 2 % des coûts d'investissement pour son fonctionnement et son entretien.

Au début des travaux de thèse, il était question de réaliser un modèle mathématique de la ZRV d'après les données obtenues. L'absence de constance entre les trois années de suivi (hétérogénéité des débits, fluctuation de la hauteur d'eau dans les bassins, différentes alimentations, variation du type de végétation) et la multiplicité des variables n'ont pas permis de réaliser la modélisation. Des modèles existent dans la littérature pour certaines variables (carbone organique, azote (ammonium, nitrate), phosphore, croissance des végétaux), mais ils sont loin d'être complets (Hantush *et al.*, 2013 ; Kalin *et al.*, 2013 ; Sharifi, 2013). A la place un modèle conceptuel minimaliste, en deux sous-parties, a été dessiné. Chaque sous-partie est

construite autour d'un paramètre dominant : les végétaux ou la communauté bactérienne, qui sont eux-mêmes liés. Ce schéma ne se veut pas exhaustif mais est un résumé des interactions majeures :

- la végétation est le premier paramètre clef de cette ZRV (Figure C-1). Qu'ils soient initialement plantés ou opportunistes ces végétaux impactent la qualité de l'eau en sortie des bassins (directement ou indirectement), apportent de la nourriture, un habitat et une protection pour la faune aquatique, modifient la vitesse d'écoulement, diminuent légèrement la quantité d'eau en sortie par transpiration, et fournissent de l'énergie, du carbone et un support pour la population microbienne (biofilm). Cette végétation est dépendante de la température, de la lumière du soleil ou encore de la qualité de l'eau en entrée des bassins et entre en compétition pour la photosynthèse ou les nutriments ce qui entraîne des variations en fonction des années.
- la communauté bactérienne est le second paramètre clef (Figure C-2) car les microorganismes sont indispensables pour diminuer la quantité de polluants et améliorer la qualité de l'eau en sortie des bassins. La température, le potentiel redox, la qualité de l'eau en entrée et les végétaux contribuent à la modification de la communauté bactérienne.

Ces deux paramètres sont totalement dépendants des saisons, donc le fonctionnement de la ZRV sera différent entre l'hiver et l'été et le changement climatique pourrait affecter leur contribution. En parlant de changement climatique, cette ZRV libère des gaz à effet de serre (GES) par le biais de la réduction des nitrates (N_2O) et de méthanisation (CH_4). Il serait intéressant de mesurer leur quantité libérée car dans la littérature les vitesses de libération sont très variables. La vitesse de libération de N_2O est entre 0,009 et 0,650 $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ et celle de CH_4 entre 0,08 et 17,5 $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour des zones humides artificielles (Mander *et al.*, 2014).

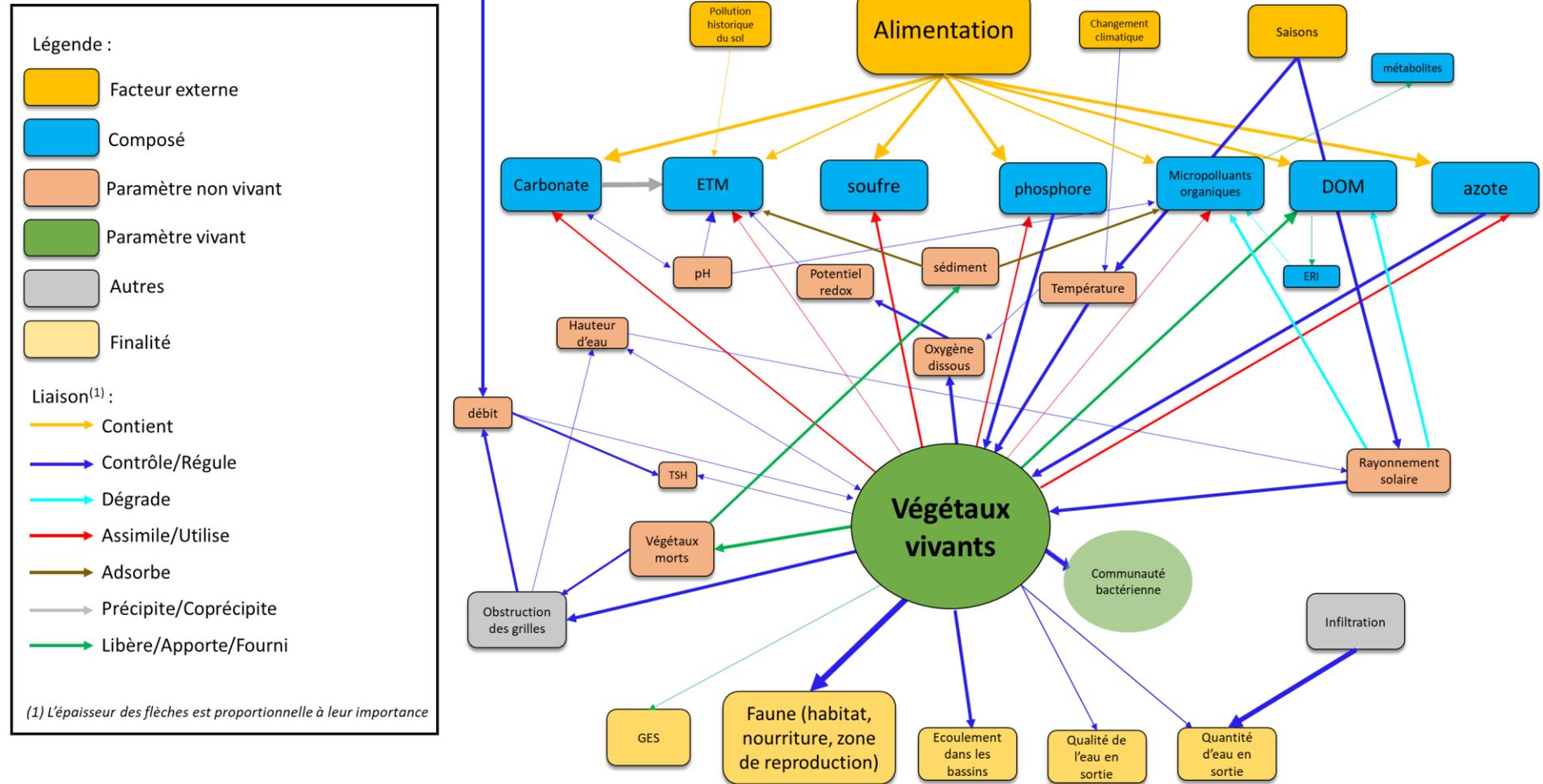


Figure C-1 : Schéma conceptuel de la ZRV en fonction des végétaux aquatiques. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance du phénomène/de l'impact. ERI : Espèces réactives intermédiaires.

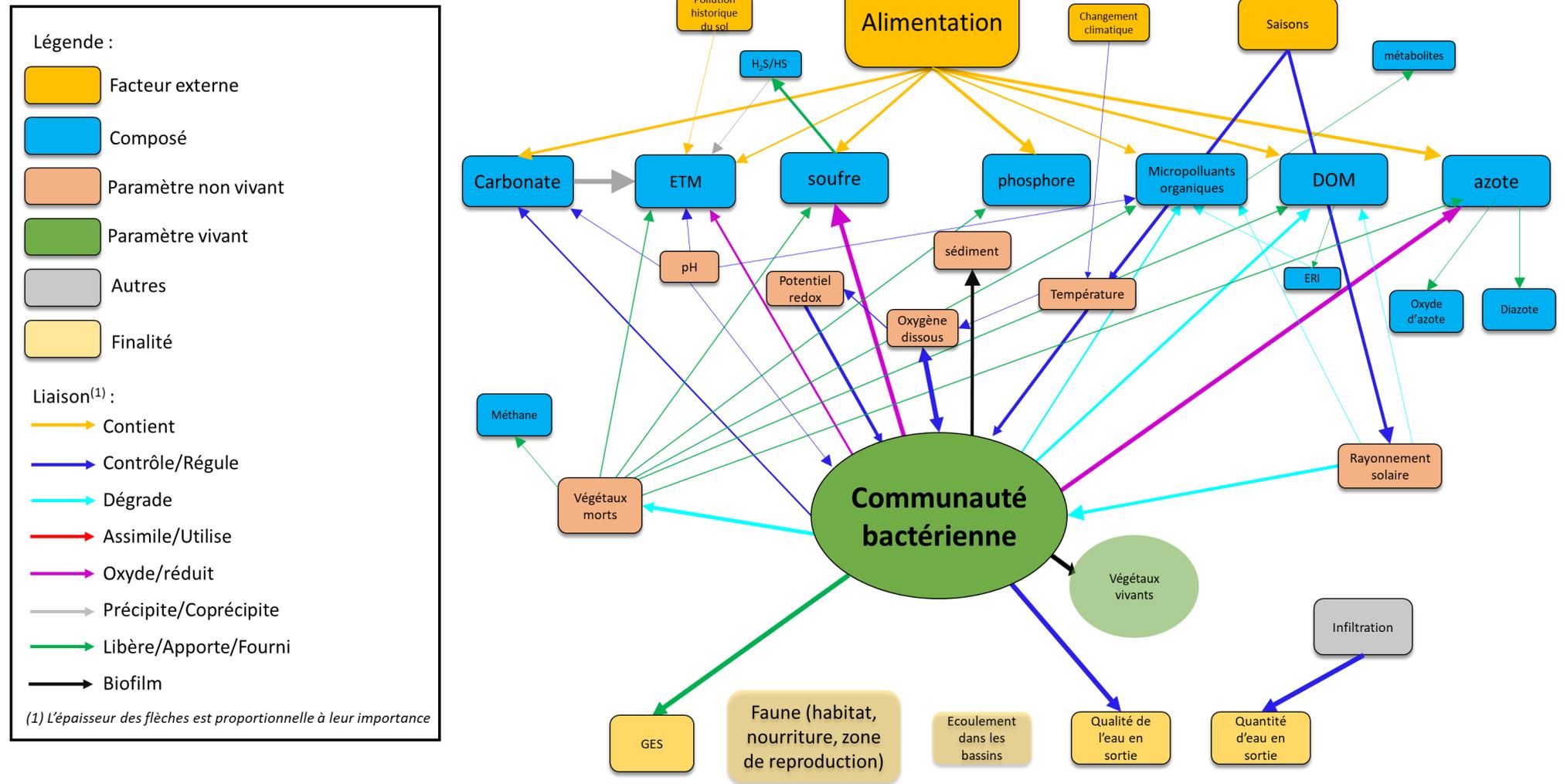


Figure C-2 : Schéma conceptuel de la ZRV en fonction de la communauté bactérienne. L'épaisseur des flèches est proportionnelle à l'importance du phénomène/de l'impact. ERI : Espèces réactives intermédiaires.

PERSPECTIVES

La quantité de données apportées par le suivi de cette ZRV (de 2017 à 2024) pourrait permettre d'enrichir ces modèles. Pour compléter les résultats obtenus durant les travaux de thèse et atteindre les objectifs fixés au début de ce manuscrit, des études supplémentaires pourraient être envisagées :

- quantifier plus rigoureusement la biomasse végétale (utilisation de quadrat) se développant dans chaque bassin pour calculer la quantité réelle de polluants qu'ils absorbent,
- analyser la matière organique dissoute libérée par les différents végétaux aquatiques par des expériences en laboratoire,
- quantifier les produits pharmaceutiques absorbés par les végétaux et adsorbés par les sédiments (développement en cours de la méthode) pour déterminer la part des végétaux et des sédiments dans l'élimination de ces polluants,
- analyser de nouvelles molécules comme les métabolites des produits pharmaceutiques sachant qu'ils peuvent être moins, aussi ou plus nocifs que les composés parents ou encore les produits de soins personnels (parfum, antimoustiques, crème solaire, etc.), les retardateurs de flamme, les anticorrosifs, les détergents ou encore les microplastiques qui sont aussi retrouvés en sortie de STEU (Luo *et al.*, 2014 ; Margot *et al.*, 2013 ; Ternes et Joss, 2015 ; Ziajahromi *et al.*, 2016),
- réaliser une extraction séquentielle des ETM dans les sédiments (découper les sédiments en plusieurs couches) pour connaître leur spéciation et éventuellement définir les processus qui les retiennent (précipitation/coprécipitation, adsorption sur la matière organique, etc.),
- mesurer le potentiel redox dans la colonne d'eau à plusieurs profondeurs de la colonne d'eau et dans les sédiments durant un an pour évaluer quelles sont les réactions d'oxydoréduction susceptibles de se mettre en place,
- réaliser de nouvelles analyses des intégrons de classe 1 voire de gènes de résistance pour pouvoir conclure de l'impact de la ZRV sur ces polluants,
- réaliser de nouvelles analyses sur les coliformes pour définir l'impact de la ZRV en fonction des saisons sur ces polluants car dans ce manuscrit il n'était question que de l'été,
- identifier les bactéries et les archées présentes dans les sédiments et sur les végétaux pour déterminer véritablement celles se développant dans les bassins,
- réaliser un recensement plus complet et plus précis de la faune de la ZRV pour compléter la liste présentée dans ce manuscrit,
- étudier la bioaccumulation des polluants par la faune locale,
- étudier la toxicité chronique des eaux en entrée et en sortie des bassins (travaux de thèse menés par Nicolas Berthelot avec des bivalves (dreissène)),

- analyser les eaux sortant des RUTP pour déterminer leur nature (collecte réalisée par le personnel de la STEU).

Bien que la surface de la ZRV (6 ha) soit non négligeable, cela ne permet pas de récupérer la totalité des effluents sortant de la STEU mais seulement 10 %. Et comme les performances de la ZRV tant pour les polluants que pour la faune sont positives, son agrandissement par l'ajout de nouveaux bassins est à envisager. Au nord-est de la ZRV il existe un terrain vierge de 4 ha qui pourrait accueillir de nouveaux bassins (Figure P-1), la zone située juste au-dessus est consacrée à une jeune peupleraie. Deux autres zones entre la STEU et la ZRV pourraient être reconverties en bassins. Elles abritaient des peupliers qui, pour une grande majorité, n'ont pas supportés les vents violents de juin 2021. Les débris et les quelques arbres non décimés ont été enlevés/coupsés en septembre 2021 et avril 2022. La surface totale de ces trois zones représente plus du double de la surface qu'occupe actuellement les bassins ce qui augmenterait considérablement la taille de la ZRV donc la quantité d'eau traitée. Il ne serait pas intéressant de créer trois grands bassins pour la biodiversité mais plusieurs petits car comme suggéré par Kačergytė *et al.* (2021), plusieurs petites zones humides prises ensemble sont similaires ou supérieures aux grandes zones humides individuelles de superficie totale similaire, en matière de richesse des espèces, d'abondance des couples et de poussins produits. La taille des bassins actuels semble idéale. En revanche la végétation aquatique plantée devra se limiter aux *P. australis* qui pourraient être prélevés dans la roselière. L'utilisation d'autres végétaux (*Glyceria maxima*, *Scirpus lacustris*, *Nuphar lutea*, *Nymphaea alba*, *Mentha aquatica*) est une perte d'argent pour cette zone car après trois ans ils avaient disparu. La surface de recouvrement de *P. australis* ne devra pas être totale mais entre 15 et 25 % dans le but de laisser des zones libres essentielles pour l'avifaune. Le fossé de répartition devra bien entendu être prolongé et la capacité du canal d'alimentation à acheminer une masse d'eau plus importante devra être étudiée. Lors de la création des bassins, l'application d'une géomembrane est à encourager pour limiter (i) le transfert d'ETM du sol vers la colonne d'eau et (ii) les infiltrations vers la nappe souterraines.

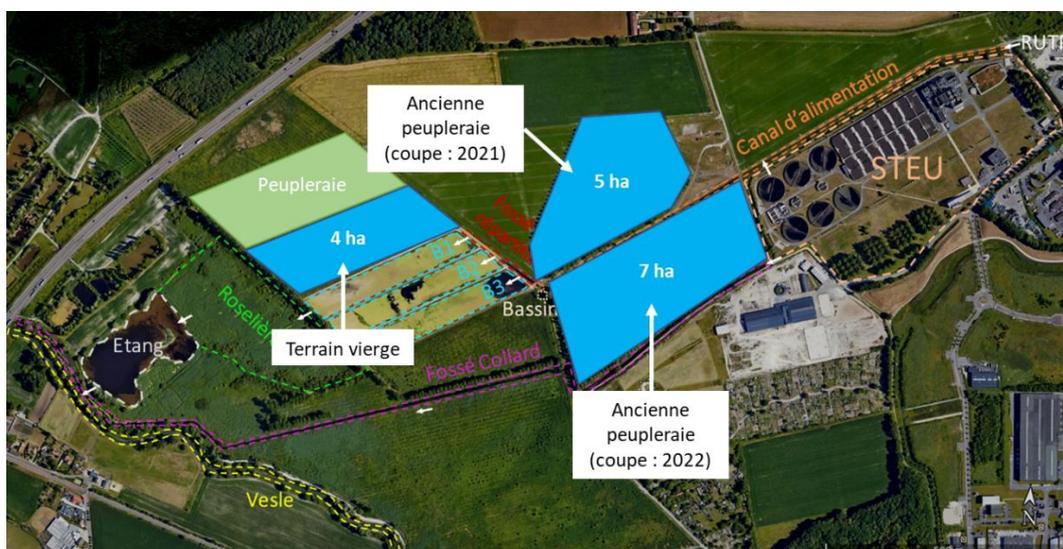


Figure P-1 : Potentielles zones pouvant accueillir de nouveaux bassins.

En été, durant les périodes de canicule, une grande partie des départements français mettent en place des restrictions d'usage pour cause de pénurie d'eau. L'irrigation est alors limitée, voire interdite pendant des semaines. La réutilisation des eaux usées traitées (REUT) apparaît donc comme une solution intéressante dans ces territoires, d'autant plus qu'elle peut être considérée comme participant à l'économie circulaire. Cependant, seulement 0,2 % des eaux usées traitées sont réutilisées annuellement en France¹. L'eau en sortie de la ZRV pourrait être récupérée pour irriguer des cultures maraichères, fourragères ou des espaces verts selon le niveau de qualité sanitaire qui lui est attribué (A, B, C et D) par l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts. Pour l'irrigation en agriculture le sol ne devra pas contenir une trop forte concentration en ETM comme explicité dans le tableau 2 de l'annexe I de l'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. Bien entendu, cela ne serait pas évident de récupérer les eaux étant donné l'accessibilité du site et l'absence d'électricité (utilisation de pompe). La REUT à la STEU semblerait être une solution plus facile mais la qualité des eaux en sortie des bassins est meilleure et des champs agricoles sont situés aux alentours de la ZRV. Il ne serait pas possible de prélever l'entièreté de la masse d'eau qui sort des bassins mais seulement une certaine quantité car (i) la roselière en aval de la ZRV doit toujours être alimentée et (ii) le débit de la Vesle est dépendant des rejets de la STEU (débit moyen journalier : 57000 m³.j⁻¹) surtout en période d'étiage (août, septembre et octobre) (tableau P-1).

Tableau P-1 : Débits moyens de la Vesle (m³.j⁻¹) pour chaque mois en amont (Saint-Brice-Courcelles) et en aval (Châlons-sur-Vesle) du rejet de la STEU entre 2000 et 2021⁽¹⁾. Nombre de valeurs par mois (n) : 12.

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Amont de la STEU	343008	458784	518400	478656	373248	284256	208224	143424	116640	111456	154656	223776
Aval de la STEU	485568	615168	686880	610848	489888	327456	242784	204768	180576	190080	235872	328320

(1) <https://www.hydro.eaufrance.fr/>

Cette ZRV pourrait également être propice au développement de projets de communication et d'éducation à l'environnement avec panneaux explicatifs et zones d'observations. Elle serait utilisée pour offrir des opportunités éducatives et récréatives (par exemple observations des oiseaux) aux étudiants, aux enseignants et à tous citoyens intéressés par les particularités de ces ZHA et de leur importance dans le maintien des habitats de la faune et de la biodiversité. En outre, cette ZRV a une certaine valeur paysagère.

¹ <https://www.oieau.fr>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abulreesh, H.H., Paget, T.A., Goulder, R., 2004. Waterfowl and the bacteriological quality of amenity ponds. *Journal of Water and Health* 2, 183–189. <https://doi.org/10.2166/wh.2004.0016>
- Adams, W.J., Biddinger, G.R., Robillard, K.A., Gorsuch, J.W., 1995. A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14, 1569–1574. <https://doi.org/10.1002/etc.5620140916>
- Aemig, Q., Hélias, A., Patureau, D., 2021. Impact assessment of a large panel of organic and inorganic micropollutants released by wastewater treatment plants at the scale of France. *Water Research* 188, 116524. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116524>
- Ahmad, S.S., Reshi, Z.A., Shah, M.A., Rashid, I., Ara, R., Andrabi, S.M.A., 2016. Heavy metal accumulation in the leaves of *Potamogeton natans* and *Ceratophyllum demersum* in a Himalayan RAMSAR site: management implications. *Wetlands Ecol Manage* 24, 469–475. <https://doi.org/10.1007/s11273-015-9472-9>
- Ali, H., Khan, E., Ilahi, I., 2019. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry* 2019, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Al-Rajab, A.J., Schiavon, M., 2010. Degradation of 14C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils. *Journal of Environmental Sciences* 22, 1374–1380. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60264-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60264-3)
- Altomare, A.J., Young, N.A., Beazley, M.J., 2020. A preliminary survey of anthropogenic gadolinium in water and sediment of a constructed wetland. *Journal of Environmental Management* 255, 109897. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109897>
- Amin, F.R., Khalid, H., El-Mashad, H.M., Chen, C., Liu, G., Zhang, R., 2021. Functions of bacteria and archaea participating in the bioconversion of organic waste for methane production. *Science of The Total Environment* 763, 143007. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143007>
- Amorim, C.A., Moura-Falcão, R.H. de, Valença, C.R., Souza, V.R. de, Moura, A. do N., 2019. Allelopathic effects of the aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* L. on phytoplankton species: contrasting effects between cyanobacteria and chlorophytes. *Acta Limnol. Bras.* 31, e21. <https://doi.org/10.1590/s2179-975x1419>
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197–214. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90286-X)
- Anderson, J.C., Carlson, J.C., Low, J.E., Challis, J.K., Wong, C.S., Knapp, C.W., Hanson, M.L., 2013. Performance of a constructed wetland in Grand Marais, Manitoba, Canada: Removal of nutrients, pharmaceuticals, and antibiotic resistance genes from municipal wastewater 15.
- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences* 23, 1989–1998. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60515-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60515-3)
- Anjum, N.A., Gill, S.S., Tuteja, N. (Eds.), 2017. *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55426-6>
- Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid–water distribution coefficients. *Journal of Hazardous Materials* 239–240, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.015>
- Assaad, A., Pontvianne, S., Corriou, J.-P., Pons, M.-N., 2015. Spectrophotometric characterization of dissolved organic matter in a rural watershed: the Madon River (N-E France). *Environ Monit Assess* 187, 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4422-9>
- Asselen, S. van, Verburg, P.H., Vermaat, J.E., Janse, J.H., 2013. Drivers of Wetland Conversion: a Global Meta-Analysis. *PLoS ONE* 8, e81292. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0081292>
- Auer, M.T., Canale, R.P., 1982. Ecological Studies and Mathematical Modeling of *Cladophora* in Lake Huron: 2. Phosphorus Uptake Kinetics. *Journal of Great Lakes Research* 8, 84–92. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(82\)71946-X](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(82)71946-X)
- Auvinen, H., Havran, I., Hubau, L., Vanseveren, L., Gebhardt, W., Linnemann, V., Van Oirschot, D., Du Laing, G., Rousseau, D.P.L., 2017. Removal of pharmaceuticals by a pilot aerated sub-surface flow constructed wetland treating municipal and hospital wastewater. *Ecological Engineering* 100, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.12.031>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ayaz, S.Ç., 2008. Post-treatment and reuse of tertiary treated wastewater by constructed wetlands. *Desalination* 226, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.110>
- Bai, S., Qin, L., Liu, L., Gao, X., Ding, Y., Li, Y., 2021. Effect of substrate types on contaminant removals, electrochemical characteristics and microbial community in vertical flow constructed wetlands for treatment of urban sewage. *Journal of Environmental Management* 280, 111682. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111682>
- Baize, D., 1994. Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA* 22, 37–46.
- Baldovi, A.A., de Barros Aguiar, A.R., Benassi, R.F., Vymazal, J., de Jesus, T.A., 2021. Phosphorus removal in a pilot scale free water surface constructed wetland: hydraulic retention time, seasonality and standing stock evaluation. *Chemosphere* 266, 128939. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128939>
- Bansal, S., Lishawa, S.C., Newman, S., Tangen, B.A., Wilcox, D., Albert, D., Anteau, M.J., Chimney, M.J., Cressey, R.L., DeKeyser, E., Elgersma, K.J., Finkelstein, S.A., Freeland, J., Grosshans, R., Klug, P.E., Larkin, D.J., Lawrence, B.A., Linz, G., Marburger, J., Noe, G., Otto, C., Reo, N., Richards, J., Richardson, C., Rodgers, L., Schrank, A.J., Svedarsky, D., Travis, S., Tuchman, N., Windham-Myers, L., 2019. Typha (Cattail) Invasion in North American Wetlands: Biology, Regional Problems, Impacts, Ecosystem Services, and Management. *Wetlands* 39, 645–684. <https://doi.org/10.1007/s13157-019-01174-7>
- Barbier, E., 2013. Valuing Ecosystem Services for Coastal Wetland Protection and Restoration: Progress and Challenges. *Resources* 2, 213–230. <https://doi.org/10.3390/resources2030213>
- Barco, A., Borin, M., 2017. Treatment performance and macrophytes growth in a restored hybrid constructed wetland for municipal wastewater treatment. *Ecological Engineering* 107, 160–171. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.07.004>
- Barker, A.V., Pilbeam, D.J. (Eds.), 2015. *Handbook of Plant Nutrition*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b18458>
- Barra Caracciolo, A., Topp, E., Grenni, P., 2015. Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 106, 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040>
- Barry, V., Winqvist, A., Steenland, K., 2013. Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Exposures and Incident Cancers among Adults Living Near a Chemical Plant. *Environmental Health Perspectives* 121, 1313–1318. <https://doi.org/10.1289/ehp.1306615>
- Bartha, B., Huber, C., Schröder, P., 2014. Uptake and metabolism of diclofenac in Typha latifolia – How plants cope with human pharmaceutical pollution. *Plant Science* 227, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2014.06.001>
- Batt, C.A., 2014. ESCHERICHIA COLI | Escherichia coli, in: Batt, Carl A., Tortorello, M.L. (Eds.), *Encyclopedia of Food Microbiology* (Second Edition). Academic Press, Oxford, pp. 688–694. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00100-2>
- Battle, J.M., Mihuc, T.B., 2000. Decomposition dynamics of aquatic macrophytes in the lower Atchafalaya, a large floodplain river. *Hydrobiologia* 418, 123–136. <https://doi.org/10.1023/A:1003856103586>
- Becerra-Jurado, G., Foster, G., Harrington, R., Kelly-Quinn, M., 2014. Integrated constructed wetlands: hotspots for freshwater coleopteran diversity in the landscape of Ireland. *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy* 114B, 271–279.
- Bendz, D., Paxéus, N.A., Ginn, T.R., Loge, F.J., 2005. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials, Pharmaceuticals in the Environment* 122, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.012>
- Bergé, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B., Moilleron, R., 2013. Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environ Sci Pollut Res* 20, 8057–8076. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1982-5>
- Berglund, B., Khan, G.A., Weisner, S.E.B., Ehde, P.M., Fick, J., Lindgren, P.-E., 2014. Efficient removal of antibiotics in surface-flow constructed wetlands, with no observed impact on antibiotic resistance genes. *Sci Total Environ* 476–477, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.128>
- Besse, J.-P., Kausch-Barreto, C., Garric, J., 2008. Exposure Assessment of Pharmaceuticals and Their Metabolites in the Aquatic Environment: Application to the French Situation and Preliminary Prioritization. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 14, 665–695. <https://doi.org/10.1080/10807030802235078>
- Best, E.P.H., 1979. Growth Substances and Dormancy in Ceratophyllum demersum. *Physiologia Plantarum* 45, 399–406. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1979.tb02603.x>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Best, E.P.H., 1980. Effects of nitrogen on the growth and nitrogenous compounds of *Ceratophyllum demersum*. *Aquatic Botany* 8, 197–206. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(80\)90051-0](https://doi.org/10.1016/0304-3770(80)90051-0)
- Best, E.P.H., Meulemans, J.T., 1979. Photosynthesis in relation to growth and dormancy in *Ceratophyllum demersum*. *Aquatic Botany* 6, 53–65. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(79\)90050-0](https://doi.org/10.1016/0304-3770(79)90050-0)
- Best, E.P.H., Visser, H.W.C., 1987. Seasonal growth of the submerged macrophyte *Ceratophyllum demersum* L. in mesotrophic Lake Vechten in relation to insolation, temperature and reserve carbohydrates. *Hydrobiologia* 148, 231–243. <https://doi.org/10.1007/BF00017526>
- Bhatti, A.A., Haq, S., Bhat, R.A., 2017. Actinomycetes benefaction role in soil and plant health. *Microbial Pathogenesis* 111, 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2017.09.036>
- Bielmyer, G.K., DeCarlo, C., Morris, C., Carrigan, T., 2013. The influence of salinity on acute nickel toxicity to the two euryhaline fish species, *Fundulus heteroclitus* and *Kryptolebias marmoratus*: The influence of salinity on acute nickel toxicity to euryhaline fish species. *Environ Toxicol Chem* 32, 1354–1359. <https://doi.org/10.1002/etc.2185>
- Bielmyer, G.K., Brix, K.V., Capo, T.R., Grosell, M., 2005. The effects of metals on embryo-larval and adult life stages of the sea urchin, *Diadema antillarum*. *Aquatic Toxicology* 74, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.05.016>
- Binnemans, K., Jones, P.T., Müller, T., Yurramendi, L., 2018. Rare Earths and the Balance Problem: How to Deal with Changing Markets? *J. Sustain. Metall.* 4, 126–146. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0162-8>
- 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\[0459:EOACW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1672/0277-5212(2004)024[0459:EOACW]2.0.CO;2)
- Blackmore, L.M., Goulson, D., 2014. Evaluating the effectiveness of wildflower seed mixes for boosting floral diversity and bumblebee and hoverfly abundance in urban areas. *Insect Conservation and Diversity* 7, 480–484. <https://doi.org/10.1111/icad.12071>
- Blaise, C., Gagné, F., Harwood, M., Quinn, B., Hanana, H., 2018. Ecotoxicity responses of the freshwater cnidarian *Hydra attenuata* to 11 rare earth elements. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 163, 486–491. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.033>
- Blewett, T.A., Smith, D.S., Wood, C.M., Glover, C.N., 2016. Mechanisms of Nickel Toxicity in the Highly Sensitive Embryos of the Sea Urchin *Evechinus chloroticus*, and the Modifying Effects of Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1595–1603. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05626>
- Blinova, I., Vija, H., Lukjanova, A., Muna, M., Syvertsen-Wiig, G., Kahru, A., 2018. Assessment of the hazard of nine (doped) lanthanides-based ceramic oxides to four aquatic species. *Science of The Total Environment* 612, 1171–1176. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.274>
- Bonanno, G., Lo Giudice, R., 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological Indicators* 10, 639–645. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.11.002>
- Bonnet, R., 2004. Growing Group of Extended-Spectrum β -Lactamases: the CTX-M Enzymes. *ANTIMICROB. AGENTS CHEMOTHER.* 48, 14.
- Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., 2008. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest. Manag. Sci.* 64, 441–456. <https://doi.org/10.1002/ps.1512>
- Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P., Dixon, D.G., 2005. Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *Hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environ Toxicol Chem* 24, 641–652. <https://doi.org/10.1897/04-177r.1>
- Bossi, R., Riget, F.F., Dietz, R., Sonne, C., Fauser, P., Dam, M., Vorkamp, K., 2005. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environmental Pollution* 136, 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.020>
- Botta, F., Lavison, G., Couturier, G., Alliot, F., Moreau-Guigon, E., Fauchon, N., Guery, B., Chevreuil, M., Blanchoud, H., 2009. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. *Chemosphere* 77, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.008>
- Bowen, J.C., Kaplan, L.A., Cory, R.M., 2020. Photodegradation disproportionately impacts biodegradation of semi-labile DOM in streams. *Limnology and Oceanography* 65, 13–26. <https://doi.org/10.1002/lno.11244>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Boyd, C.E., 2000. Water Quality. Springer US, Boston, MA. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4485-2>
- Boynnton, W.V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies, in: Developments in Geochemistry. Elsevier, pp. 63–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50008-3>
- Brausch, J.M., Salice, C.J., 2011. Effects of an Environmentally Realistic Pesticide Mixture on *Daphnia magna* Exposed for Two Generations. *Arch Environ Contam Toxicol* 61, 272–279. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9617-z>
- Breitholtz, M., Näslund, M., Stråe, D., Borg, H., Grabic, R., Fick, J., 2012. An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.11.014>
- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A., 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13, 495–504. <https://doi.org/10.1002/ps.2780130506>
- Brown, J.N., Peake, B.M., 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of The Total Environment* 359, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.016>
- Brünjes, R., Bichler, A., Hoehn, P., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Hofmann, T., 2016. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Science of The Total Environment* 571, 1432–1440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.105>
- Burant, A., Selbig, W., Furlong, E.T., Higgins, C.P., 2018. Trace organic contaminants in urban runoff: Associations with urban land-use. *Environmental Pollution* 242, 2068–2077. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.066>
- Burch, K.D., Han, B., Pichtel, J., Zubkov, T., 2019. Removal efficiency of commonly prescribed antibiotics via tertiary wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res* 26, 6301–6310. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04170-w>
- Busetti, F., Badoer, S., Cuomo, M., Rubino, B., Traverso, P., 2005. Occurrence and Removal of Potentially Toxic Metals and Heavy Metals in the Wastewater Treatment Plant of Fusina (Venice, Italy). *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9264–9272. <https://doi.org/10.1021/ie0506466>
- Bush, K., 2010. Alarming β -lactamase-mediated resistance in multidrug-resistant Enterobacteriaceae. *Current Opinion in Microbiology* 13, 558–564. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2010.09.006>
- Byeon, E., Kang, H.-M., Yoon, C., Lee, J.-S., 2021. Toxicity mechanisms of arsenic compounds in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology* 237, 105901. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105901>
- Bytingsvik, J., van Leeuwen, S.P.J., Hamers, T., Swart, K., Aars, J., Lie, E., Nilsen, E.M.E., Wiig, Ø., Derocher, A.E., Jenssen, B.M., 2012. Perfluoroalkyl substances in polar bear mother–cub pairs: A comparative study based on plasma levels from 1998 and 2008. *Environment International* 49, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.004>
- Cabelli, V.J., 1983. Health Effects Criteria for Marine Recreational Waters. Health Effects Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- Camargo, J.A., Alonso, A., Salamanca, A., 2005. Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates. *Chemosphere* 58, 1255–1267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.044>
- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Picó, Y., 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials* 263, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.061>
- Cantinho, P., Matos, M., Trancoso, M.A., dos Santos, M.M.C., 2016. Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants: a review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13, 359–386. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0887-x>
- Cao, F., Jaunat, J., Ollivier, P., 2018. Cartographie de la contamination de la nappe de la craie dans la région de Reims en ions perchlorates ; Géologues n°199, la qualité des eaux de la craie, 95-100. *Géologues n°199 la qualité des eaux de la craie*, 95-100; <https://www.geosoc.fr/publication/geologues/sommaires-et-resumes/1316-199-l-hydrogeologie-de-la-craie-2/file.html>.
- Carletti, G., Fatone, F., Bolzonella, D., Cecchi, F., 2008. Occurrence and fate of heavy metals in large wastewater treatment plants treating municipal and industrial wastewaters. *Water Science and Technology* 57, 1329–1336. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.230>
- Carnevali, O., Tosti, L., Speciale, C., Peng, C., Zhu, Y., Maradonna, F., 2010. DEHP impairs zebrafish reproduction by affecting critical factors in oogenesis. *PLoS One* 5, e10201. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0010201>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Carr, D.L., Morse, A.N., Zak, J.C., Anderson, T.A., 2011. Microbially Mediated Degradation of Common Pharmaceuticals and Personal Care Products in Soil Under Aerobic and Reduced Oxygen Conditions. *Water Air Soil Pollut* 216, 633–642. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0558-y>
- Carucci, A., Cappai, G., Piredda, M., 2006. Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 41, 1831–1842. <https://doi.org/10.1080/10934520600779000>
- Carvalho, P.N., Basto, M.C.P., Almeida, C.M.R., 2012. Potential of *Phragmites australis* for the removal of veterinary pharmaceuticals from aquatic media. *Bioresource Technology* 116, 497–501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.066>
- Carvalho, F.P., 2017. Pesticides, environment, and food safety. *Food Energy Secur* 6, 48–60. <https://doi.org/10.1002/fes3.108>
- Castillo, C.R., Sarmiento, H., Álvarez-Salgado, X.A., Gasol, J.M., Marraséa, C., 2010. Production of chromophoric dissolved organic matter by marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 55, 446–454. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.1.0446>
- Celis, E., Elefsiniotis, P., Singhal, N., 2008. Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions. *Water Research* 42, 3218–3224. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.008>
- Cervi, E.C., Clark, S., Boye, K.E., Gustafsson, J.P., Baken, S., Burton, G.A., 2021. Copper transformation, speciation, and detoxification in anoxic and suboxic freshwater sediments. *Chemosphere* 282, 131063. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131063>
- Chapman, P.M., Holzmann, M., 2007. Heavy metal—music, not science | Cell-phone hazards. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6–6. <https://doi.org/10.1021/es072552o>
- Chen, Y.-C., Lo, S.-L., Lee, Y.-C., 2012. Distribution and fate of perfluorinated compounds (PFCs) in a pilot constructed wetland. *Desalination and Water Treatment* 37, 178–184. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.661270>
- Chen, W., He, B., Nover, D., Lu, H., Liu, J., Sun, W., Chen, Wen, 2019a. Farm ponds in southern China: Challenges and solutions for conserving a neglected wetland ecosystem. *Science of The Total Environment* 659, 1322–1334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.394>
- Chen, D., Gu, X., Zhu, W., He, S., Wu, F., Huang, J., Zhou, W., 2019b. Denitrification- and anammox-dominant simultaneous nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology* 271, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.123>
- Chevrot, R., Carlotti, A., Sopena, V., Marchand, P., Rosenfeld, E., 2008. *Megamonas rupellensis* sp. nov., an anaerobe isolated from the caecum of a duck. *INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC AND EVOLUTIONARY MICROBIOLOGY* 58, 2921–2924. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.2008/001297-0>
- Chikae, M., Ikeda, R., Hatano, Y., Hasan, Q., Morita, Y., Tamiya, E., 2004. Effects of bis(2-ethylhexyl) phthalate, γ -hexachlorocyclohexane, and 17 β -estradiol on the fry stage of medaka (*Oryzias latipes*). *Environ Toxicol Pharmacol* 18, 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2004.04.004>
- Choi, J.Y., Maniquiz, M.C., Geronimo, F.K., Lee, S.Y., Lee, B.S., Kim, L.H., 2012. Development of a horizontal subsurface flow modular constructed wetland for urban runoff treatment. *Water Science and Technology* 66, 1950–1957. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.306>
- Choudhury, M.I., McKie, B.G., Hallin, S., Ecke, F., 2018. Mixtures of macrophyte growth forms promote nitrogen cycling in wetlands. *Science of The Total Environment* 635, 1436–1443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.193>
- Chovanec, A., Raab, R., 1997. Dragonflies (Insecta, Odonata) and the ecological status of newly created wetlands - Examples for long-term bioindication programmes. *Limnologica* 27, 381–392.
- Chuang, Y.-H., Liu, C.-H., Sallach, J.B., Hammerschmidt, R., Zhang, W., Boyd, S.A., Li, H., 2019. Mechanistic study on uptake and transport of pharmaceuticals in lettuce from water. *Environment International* 131, 104976. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104976>
- Chupakova, A.A., Chupakov, A.V., Neverova, N.V., Shirokova, L.S., Pokrovsky, O.S., 2018. Photodegradation of river dissolved organic matter and trace metals in the largest European Arctic estuary. *Science of The Total Environment* 622–623, 1343–1352. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.030>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39, 4797–4807. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.015>
- Clark, C.D., De Bruyn, W.J., Brahm, B., Aiona, P., 2020. Optical properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) and dissolved organic carbon (DOC) levels in constructed water treatment wetland systems in southern California, USA. *Chemosphere* 247, 125906. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125906>
- Cleuvers, M., 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* 142, 185–194. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(03\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00068-7)
- Colmer, T.D., Pedersen, O., Wetson, A.M., Flowers, T.J., 2013. Oxygen dynamics in a salt-marsh soil and in *Suaeda maritima* during tidal submergence. *Environmental and Experimental Botany* 92, 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2012.07.002>
- Cong, M., Wu, H., Cao, T., Ji, C., Lv, J., 2019. Effects of ammonia nitrogen on gill mitochondria in clam *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 65, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.12.003>
- Connors, L.M., Kiviat, E., Groffman, P.M., Ostfeld, R.S., 2000. Muskrat (*Ondatra zibethicus*) Disturbance to Vegetation and Potential Net Nitrogen Mineralization and Nitrification Rates in a Freshwater Tidal Marsh. *amid* 143, 53–63. [https://doi.org/10.1674/0003-0031\(2000\)143\[0053:MOZDTV\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1674/0003-0031(2000)143[0053:MOZDTV]2.0.CO;2)
- Costa, R., 2013. *Escherichia coli* in seafood: A brief overview. *Advances in Bioscience and Biotechnology* 04, 450–454. <https://doi.org/10.4236/abb.2013.43A060>
- Craine, J.M., Dybzinski, R., 2013. Mechanisms of plant competition for nutrients, water and light. *Funct Ecol* 27, 833–840. <https://doi.org/10.1111/1365-2435.12081>
- Crites, R.W., Dombeck, G.D., Watson, R.C., Williams, C.R., 1997. Removal of Metals and Ammonia in Constructed Wetlands. *Water Environment Research* 69, 132–135.
- Cuassolo, F., Bastidas Navarro, M., Balseiro, E., Modenutti, B., 2011. Leachates and elemental ratios of macrophytes and benthic algae of an Andean high altitude wetland. *J Limnol* 70, 168. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2011.168>
- Cuassolo, F., Navarro, M.B., Balseiro, E., Modenutti, B., 2016. Effect of light on particulate and dissolved organic matter production of native and exotic macrophyte species in Patagonia. *Hydrobiologia* 766, 29–42. <https://doi.org/10.1007/s10750-015-2434-Z>
- Cydzik-Kwiatkowska, A., Zielińska, M., 2016. Bacterial communities in full-scale wastewater treatment systems. *World J Microbiol Biotechnol* 32, 66. <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2012-9>
- Dal Ferro, N., Ibrahim, H.M.S., Borin, M., 2018. Newly-established free water-surface constructed wetland to treat agricultural waters in the low-lying Venetian plain: Performance on nitrogen and phosphorus removal. *Science of The Total Environment* 639, 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.193>
- Danell, K., 1979. Reduction of aquatic vegetation following the colonization of a Northern Swedish Lake by the muskrat, *Ondatra zibethica*. *Oecologia* 38, 101–106. <https://doi.org/10.1007/BF00347828>
- Das, P., Samantaray, S., Rout, G.R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: A review. *Environmental Pollution* 98, 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00110-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00110-3)
- David, V., Joachim, S., Cateau, A., Nott, K., Ronkart, S., Robert, C., Gillard, N., Bado-Nilles, A., Chadili, E., Palluel, O., Turies, C., Julian, N., Castiglione, J., Dedourge-Geffard, O., Hani, Y., Geffard, A., Porcher, J.-M., Beaudouin, R., 2020. Effects of chronic exposure to a pharmaceutical mixture on the three-spined stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) population dynamics in lotic mesocosms. *Aquatic Toxicology* 224, 105499. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2020.105499>
- Davidson, N.C., 2014. How much wetland has the world lost? Long-term and recent trends in global wetland area. *Mar. Freshwater Res.* 65, 934. <https://doi.org/10.1071/MF14173>
- Davis, J.C., 1975. Minimal Dissolved Oxygen Requirements of Aquatic Life with Emphasis on Canadian Species: a Review. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 32, 2295–2332. <https://doi.org/10.1139/f75-268>
- de Carvalho, R.F., Bromilow, R.H., Greenwood, R., 2007. Uptake of pesticides from water by curly waterweed *Lagarosiphon major* and lesser duckweed *Lemna minor*. *Pest. Manag. Sci.* 63, 789–797. <https://doi.org/10.1002/ps.1389>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- De Clerck, O., Bogaert, K.A., Leliaert, F., 2012. Diversity and Evolution of Algae, in: *Advances in Botanical Research*. Elsevier, pp. 55–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391499-6.00002-5>
- De Haan, H., De Boer, T., 1987. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer. *Water Research* 21, 731–734. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90086-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90086-8)
- de Kraker, M.E.A., Stewardson, A.J., Harbarth, S., 2016. Will 10 Million People Die a Year due to Antimicrobial Resistance by 2050? *PLoS Med* 13, e1002184. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1002184>
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., Pulgarín, C., 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research* 46, 1947–1957. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>
- De Laurentiis, E., Chiron, S., Kouras-Hadef, S., Richard, C., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D., 2012. Photochemical Fate of Carbamazepine in Surface Freshwaters: Laboratory Measures and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8164–8173. <https://doi.org/10.1021/es3015887>
- Dere, J.-M., 2001. Pour une histoire des zones humides en France (xviii-xix siècle): Des paysages oubliés, une histoire à écrire. *Histoire & Sociétés Rurales* 15, 11. <https://doi.org/10.3917/hsr.015.36>
- Di Baccio, D., Pietrini, F., Bertolotto, P., Pérez, S., Barcelò, D., Zacchini, M., Donati, E., 2017. Response of *Lemna gibba* L. to high and environmentally relevant concentrations of ibuprofen: Removal, metabolism and morpho-physiological traits for biomonitoring of emerging contaminants. *Science of The Total Environment* 584–585, 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.191>
- Ding, G.-H., Frömel, T., van den Brandhof, E.-J., Baerselman, R., Peijnenburg, W.J.G.M., 2012. Acute toxicity of poly- and perfluorinated compounds to two cladocerans, *Daphnia magna* and *Chydorus sphaericus*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 605–610. <https://doi.org/10.1002/etc.1713>
- Dogruel, S., Cetinkaya Atesci, Z., Aydin, E., Pehlivanoglu-Mantas, E., 2020. Ozonation in advanced treatment of secondary municipal wastewater effluents for the removal of micropollutants. *Environ Sci Pollut Res* 27, 45460–45475. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10339-5>
- Dong, L.F., Smith, C.J., Papaspyrou, S., Stott, A., Osborn, A.M., Nedwell, D.B., 2009. Changes in Benthic Denitrification, Nitrate Ammonification, and Anammox Process Rates and Nitrate and Nitrite Reductase Gene Abundances along an Estuarine Nutrient Gradient (the Colne Estuary, United Kingdom). *Appl Environ Microbiol* 75, 3171–3179. <https://doi.org/10.1128/AEM.02511-08>
- Dong, X., Su, Y., Lu, T., Zhang, L., Wu, L., Lv, Y., 2018. MOFs-derived dodecahedra porous Co₃O₄: An efficient cataluminescence sensing material for H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical* 258, 349–357. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.090>
- Dong, J., Chang, M., Li, C., Dai, D., Gao, Y., 2019. Allelopathic effects and potential active substances of *Ceratophyllum demersum* L. on *Chlorella vulgaris* Beij. *Aquat Ecol* 53, 651–663. <https://doi.org/10.1007/s10452-019-09715-2>
- Donner, E., Kosjek, T., Qualmann, S., Kusk, K.O., Heath, E., Revitt, D.M., Ledin, A., Andersen, H.R., 2013. Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products. *Science of The Total Environment* 443, 870–876. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.059>
- Dordio, A.V., Belo, M., Martins Teixeira, D., Palace Carvalho, A.J., Dias, C.M.B., Picó, Y., Pinto, A.P., 2011. Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by *Typha* spp., a plant with potential use in phytotreatment. *Bioresource Technology* 102, 7827–7834. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.050>
- Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., von Sperling, M., 2017. Treatment Wetlands. <https://doi.org/10.2166/9781780408774>
- Doyle, M.O., Otte, M.L., 1997. Organism-induced accumulation of iron, zinc and arsenic in wetland soils. *Environmental Pollution* 96, 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00014-6)
- Drąg-Kozak, E., Socha, M., Gosiewski, G., Łuszczek-Trojnar, E., Chyb, J., Popek, W., 2018. Protective effect of melatonin on cadmium-induced changes in some maturation and reproductive parameters of female Prussian carp (*Carassius gibelio* B.). *Environ Sci Pollut Res* 25, 9915–9927. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1308-8>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Dreyer, I., Uozumi, N., 2011. Potassium channels in plant cells: Potassium channels in plants. *FEBS Journal* 278, 4293–4303. <https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2011.08371.x>
- Driessnack, M.K., Matthews, A.L., Raine, J.C., Niyogi, S., 2016. Interactive effects of chronic waterborne copper and cadmium exposure on tissue-specific metal accumulation and reproduction in fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 179, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2015.10.009>
- Drobac, D., Tokodi, N., Lujčić, J., Marinović, Z., Subakov-Simić, G., Dulić, T., Važić, T., Nybom, S., Meriluoto, J., Codd, G.A., Svirčev, Z., 2016. Cyanobacteria and cyanotoxins in fishponds and their effects on fish tissue. *Harmful Algae* 55, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2016.02.007>
- Du, J., Xu, S., Zhou, Q., Li, H., Fu, L., Tang, J., Wang, Y., Peng, X., Xu, Y., Du, X., 2020. A review of microplastics in the aquatic environment: distribution, transport, ecotoxicology, and toxicological mechanisms. *Environ Sci Pollut Res* 27, 11494–11505. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08104-9>
- Dufour, A.P., 1984. Bacterial Indicators of Recreational Water Quality. *Canadian Journal of Public Health / Revue Canadienne de Sante'e Publique* 75, 49–56.
- Dušek, J., Pícek, T., Čížková, H., 2008. Redox potential dynamics in a horizontal subsurface flow constructed wetland for wastewater treatment: Diel, seasonal and spatial fluctuations. *Ecological Engineering* 34, 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.08.008>
- Ebeling, A., Klein, A.-M., Schumacher, J., Weisser, W.W., Tschardt, T., 2008. How does plant richness affect pollinator richness and temporal stability of flower visits? *Oikos* 117, 1808–1815. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0706.2008.16819.x>
- Ebrahimi, P., Barbieri, M., 2019. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences* 9, 93. <https://doi.org/10.3390/geosciences9020093>
- Effah, E., Holopainen, J.K., McCormick, A.C., 2019. Potential roles of volatile organic compounds in plant competition. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics* 38, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.ppees.2019.04.003>
- Eichenlaub, R., Gartemann, K.-H., 2011. The *Clavibacter michiganensis* Subspecies: Molecular Investigation of Gram-Positive Bacterial Plant Pathogens. *Annual Review of Phytopathology* 49, 445–464. <https://doi.org/10.1146/annurev-phyto-072910-095258>
- Eisler, R., 1993. Zinc Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service.
- Ekperusi, A.O., Sikoki, F.D., Nwachukwu, E.O., 2019. Application of common duckweed (*Lemna minor*) in phytoremediation of chemicals in the environment: State and future perspective. *Chemosphere* 223, 285–309. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.025>
- Eliašová, A., Hrivnák, R., Štefánová, P., Svitok, M., Kochjarová, J., Ořáhelová, H., Novikmec, M., Pal'ove-Balang, P., 2021. Effects of ammonium levels on growth and accumulation of antioxidative flavones of the submerged macrophyte *Ceratophyllum demersum*. *Aquatic Botany* 171, 103376. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2021.103376>
- Ellawala Kankanamge, C., Matheson, F.E., Riis, T., 2019. Shading constrains the growth of invasive submerged macrophytes in streams. *Aquatic Botany* 158, 103125. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2019.06.004>
- Emerson, D., Weiss, J.V., Megonigal, J.P., 1999. Iron-Oxidizing Bacteria Are Associated with Ferric Hydroxide Precipitates (Fe-Plaque) on the Roots of Wetland Plants. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 2758–2761. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.6.2758-2761.1999>
- Engloner, A.I., 2009. Structure, growth dynamics and biomass of reed (*Phragmites australis*) – A review. *Flora - Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants* 204, 331–346. <https://doi.org/10.1016/j.flora.2008.05.001>
- Ergaieg, K., Miled, T., 2021. Full-scale hybrid constructed wetlands monitoring for decentralized tertiary treatment of municipal wastewater. *Arabian Journal of Geosciences* 14. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-07776-y>
- Eriksson, P.G., Weisner, S.E.B., 1999. An experimental study on effects of submerged macrophytes on nitrification and denitrification in ammonium-rich aquatic systems. *Limnology and Oceanography* 44, 1993–1999. <https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.8.1993>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Erlor, D.V., Eyre, B.D., Davison, L., 2008. The Contribution of Anammox and Denitrification to Sediment N₂ Production in a Surface Flow Constructed Wetland. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9144–9150. <https://doi.org/10.1021/es801175t>
- Evgenidou, E.N., Konstantinou, I.K., Lambropoulou, D.A., 2015. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of The Total Environment* 505, 905–926. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>
- Ezzati, M., 2004. Comparative Quantification of Health Risks: Sexual and reproductive health. World Health Organization.
- Fair, P., Meeke, L., 1983. Seasonal variations in the pattern of photosynthesis and possible adaptive response to varying light flux regimes in *Ceratophyllum demersum* L. *Aquatic Botany* 15, 81–90. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(83\)90101-8](https://doi.org/10.1016/0304-3770(83)90101-8)
- Fang, H., Zhang, Q., Nie, X., Chen, B., Xiao, Y., Zhou, Q., Liao, W., Liang, X., 2017. Occurrence and elimination of antibiotic resistance genes in a long-term operation integrated surface flow constructed wetland. *Chemosphere* 173, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.027>
- Fan, X., Nie, L., Shi, K., Wang, Q., Xia, X., Wang, G., 2019. Simultaneous 3-/4-Hydroxybenzoates Biodegradation and Arsenite Oxidation by *Hydrogenophaga* sp. H7. *Front Microbiol* 10, 1346. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01346>
- Fan, B., Li, J., Wang, X., Chen, J., Gao, X., Li, W., Ai, S., Cui, L., Gao, S., Liu, Z., 2021. Ammonia spatiotemporal distribution and risk assessment for freshwater species in aquatic ecosystem in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 207, 111541. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111541>
- Farrell, J.M., Murry, B.A., Leopold, D.J., Halpern, A., Rippke, M.B., Godwin, K.S., Hafner, S.D., 2010. Water-level regulation and coastal wetland vegetation in the upper St. Lawrence River: inferences from historical aerial imagery, seed banks, and *Typha* dynamics. *Hydrobiologia* 647, 127–144. <https://doi.org/10.1007/s10750-009-0035-z>
- Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D., Cecchi, F., 2011. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). *Water Research* 45, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.011>
- Feijó, C., Giorgi, A., Ferreira, N., 2011. Phosphate uptake in a macrophyte-rich Pampean stream. *Limnologia* 41, 285–289. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2010.11.002>
- Ferguson, A.R., 1969. The nitrogen metabolism of *Spirodela oligorrhiza*: II. Control of the enzymes of nitrate assimilation. *Planta* 88, 353–363. <https://doi.org/10.1007/BF00387463>
- Ferrans, L., Jani, Y., Burlakovs, J., Klavins, M., Hogland, W., 2021. Chemical speciation of metals from marine sediments: Assessment of potential pollution risk while dredging, a case study in southern Sweden. *Chemosphere* 263, 128105. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128105>
- Figueira, V., Vaz-Moreira, I., Silva, M., Manaia, C.M., 2011. Diversity and antibiotic resistance of *Aeromonas* spp. in drinking and waste water treatment plants. *Water Research* 45, 5599–5611. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.021>
- Filipe, O.M.S., Santos, E.B.H., Otero, M., Gonçalves, E.A.C., Neves, M.G.P.M.S., 2020. Photodegradation of metoprolol in the presence of aquatic fulvic acids. Kinetic studies, degradation pathways and role of singlet oxygen, OH radicals and fulvic acids triplet states. *Journal of Hazardous Materials* 385, 121523. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121523>
- Forget, J., Pavillon, J.-F., Beliaeff, B., Bocquené, G., 1999. Joint action of pollutant combinations (pesticides and metals) on survival (LC50 values) and acetylcholinesterase activity of *Tigriopus brevicornis* (Copepoda, Harpacticoida). *Environ Toxicol Chem* 18, 912–918. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180514>
- Fornoff, F., Klein, A.-M., Hartig, F., Benadi, G., Venjakob, C., Schaefer, H.M., Ebeling, A., 2017. Functional flower traits and their diversity drive pollinator visitation. *Oikos* 126, 1020–1030. <https://doi.org/10.1111/oik.03869>
- Fournier, P., 2007. La ville au milieu des marais aux XVIIe et XVIIIe siècles: Discours théoriques et pratiques de l'espace. *Histoire urbaine* n° 18, 23. <https://doi.org/10.3917/rhu.018.0023>
- Francini, A., Mariotti, L., Di Gregorio, S., Sebastiani, L., Andreucci, A., 2018. Removal of micro-pollutants from urban wastewater by constructed wetlands with *Phragmites australis* and *Salix matsudana*. *Environ Sci Pollut Res* 25, 36474–36484. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3582-x>
- Frigaard, N.-U., Dahl, C., 2008. Sulfur Metabolism in Phototrophic Sulfur Bacteria, in: *Advances in Microbial Physiology*. Elsevier, pp. 103–200. [https://doi.org/10.1016/S0065-2911\(08\)00002-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2911(08)00002-7)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Fu, X., Du, H., Xu, H., 2021. Comparison in UV-induced photodegradation properties of dissolved organic matters with different origins. *Chemosphere* 280, 130633. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130633>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry* 5, 605. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- Galdiero, E., Carotenuto, R., Siciliano, A., Libralato, G., Race, M., Lofrano, G., Fabbicino, M., Guida, M., 2019. Cerium and erbium effects on *Daphnia magna* generations: A multiple endpoints approach. *Environmental Pollution* 254, 112985. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112985>
- Gao, J., Xiong, Z., Zhang, J., Zhang, W., Obono Mba, F., 2009. Phosphorus removal from water of eutrophic Lake Donghu by five submerged macrophytes. *Desalination* 242, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.006>
- Gao, L., Li, R., Liang, Z., Hou, L., Chen, J., 2021. Seasonal variations of cadmium (Cd) speciation and mobility in sediments from the Xizhi River basin, South China, based on passive sampling techniques and a thermodynamic chemical equilibrium model. *Water Research* 207, 117751. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117751>
- Gaona, C.A.P., de Almeida, M.S., Viau, V., Poersch, L.H., Wasielesky, W., 2017. Effect of different total suspended solids levels on a *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931) BFT culture system during biofloc formation. *Aquac Res* 48, 1070–1079. <https://doi.org/10.1111/are.12949>
- Gardner, M., Jones, V., Comber, S., Scrimshaw, M.D., Coello - Garcia, T., Cartmell, E., Lester, J., Ellor, B., 2013. Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. *Science of The Total Environment* 456–457, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.088>
- Gascho Landis, A.M., Stoeckel, J.A., 2016. Multi-stage disruption of freshwater mussel reproduction by high suspended solids in short- and long-term brooders. *Freshw Biol* 61, 229–238. <https://doi.org/10.1111/fwb.12696>
- Gavrilescu, M., 2005. Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Eng. Life Sci.* 5, 497–526. <https://doi.org/10.1002/elsc.200520098>
- Gbondo-Tugbawa, S.S., McAlear, J.A., Driscoll, C.T., Sharpe, C.W., 2010. Total and methyl mercury transformations and mass loadings within a wastewater treatment plant and the impact of the effluent discharge to an alkaline hypereutrophic lake. *Water Research* 44, 2863–2875. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.028>
- Geldreich, E.E., Clark, H.F., Huh, C.B., Best, L.C., 1965. Fecal-Coliform-Organism Medium for the Membrane Filter Technique. *Journal AWWA* 57, 208–214. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1965.tb01388.x>
- George, I., Petit, M., Theate, C., Servais, P., 2001. Distribution of coliforms in the Seine River and estuary (France) studied by rapid enzymatic methods and plate counts. *Estuaries* 24, 994. <https://doi.org/10.2307/1353012>
- George, I., Crop, P., Servais, P., 2002. Fecal coliform removal in wastewater treatment plants studied by plate counts and enzymatic methods. *Water Research* 36, 2607–2617. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00475-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00475-4)
- Gerendás, J., Polacco, J.C., Freyermuth, S.K., Sattelmacher, B., 1999. Significance of nickel for plant growth and metabolism. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162, 241–256. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2624\(199906\)162:3<241::AID-JPLN241>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2624(199906)162:3<241::AID-JPLN241>3.0.CO;2-Q)
- Ghermandi, A., Bixio, D., Thoeye, C., 2007. The role of free water surface constructed wetlands as polishing step in municipal wastewater reclamation and reuse. *Science of The Total Environment* 380, 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.038>
- Gill, L.W., Ring, P., Casey, B., Higgins, N.M.P., Johnston, P.M., 2017. Long term heavy metal removal by a constructed wetland treating rainfall runoff from a motorway. *Science of The Total Environment* 601–602, 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.182>
- Gill, L.W., Ring, P., Higgins, N.M.P., Johnston, P.M., 2014. Accumulation of heavy metals in a constructed wetland treating road runoff. *Ecological Engineering* 70, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.056>
- Gillings, M., Boucher, Y., Labbate, M., Holmes, A., Krishnan, S., Holley, M., Stokes, H.W., 2008. The Evolution of Class 1 Integrons and the Rise of Antibiotic Resistance. *JB* 190, 5095–5100. <https://doi.org/10.1128/JB.00152-08>
- Giraud, F., Guiraud, P., Kadri, M., Blake, G., Steiman, R., 2001. Biodegradation Of Anthracene And Fluoranthene By Fungi Isolated From An Experimental Constructed Wetland For Wastewater Treatment. *Water Research* 35, 4126–4136. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00137-3)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Göbel, P., Dierkes, C., Coldewey, W.G., 2007. Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology* 91, 26–42. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.08.008>
- Godoy, A.A., Oliveira, Á.C. de, Silva, J.G.M., Azevedo, C.C. de J., Domingues, I., Nogueira, A.J.A., Kummrow, F., 2019. Single and mixture toxicity of four pharmaceuticals of environmental concern to aquatic organisms, including a behavioral assessment. *Chemosphere* 235, 373–382. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.200>
- Gonzalez, V., Vignati, D.A.L., Leyval, C., Giamberini, L., 2014. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environment International* 71, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.019>
- González, V., Vignati, D.A.L., Pons, M.-N., Montarges-Pelletier, E., Bojic, C., Giamberini, L., 2015. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution* 199, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.020>
- Goulet, R.R., Pick, F.R., Droste, R.L., 2001. Test of the first-order removal model for metal retention in a young constructed wetland. *Ecological Engineering* 17, 357–371. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(00\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(00)00137-3)
- Goulson, D., Nicholls, E., Botías, C., Rotheray, E.L., 2015. Bee declines driven by combined stress from parasites, pesticides, and lack of flowers. *Science* 347, 1255957. <https://doi.org/10.1126/science.1255957>
- Gracia-Lor, E., Ibáñez, M., Zamora, T., Sancho, J.V., Hernández, F., 2014. Investigation of pharmaceutical metabolites in environmental waters by LC-MS/MS. *Environ Sci Pollut Res* 21, 5496–5510. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2464-5>
- Gräfe, M., Donner, E., Collins, R.N., Lombi, E., 2014. Speciation of metal(loid)s in environmental samples by X-ray absorption spectroscopy: A critical review. *Analytica Chimica Acta* 822, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.02.044>
- Grandcoin, A., Piel, S., Baurès, E., 2017. AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research* 117, 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
- Graneli, W., Weisner, Stefan E.B., Sytsma, Mark D., 1992. Rhizome dynamics and resource storage in *Phragmites australis*. *Wetlands Ecol Manage* 1. <https://doi.org/10.1007/BF00244929>
- Grattan, L.M., Holobaugh, S., Morris, J.G., 2016. Harmful algal blooms and public health. *Harmful Algae* 57, 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2016.05.003>
- Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L., Dymek, R.F., 1984. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469–2482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Gross, E.M., Erhard, D., Iványi, E., 2003. Allelopathic activity of *Ceratophyllum demersum* L. and *Najas marina* ssp. *intermedia* (Wolfgang) Casper. *Hydrobiologia* 506–509, 583–589. <https://doi.org/10.1023/B:HYDR.0000008539.32622.91>
- Gubelit, Y.I., Berezina, N.A., 2010. The causes and consequences of algal blooms: The *Cladophora glomerata* bloom and the Neva estuary (eastern Baltic Sea). *Marine Pollution Bulletin* 61, 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.02.013>
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V., 2019. Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere* 218, 1050–1060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>
- Gumbrecht, T., 1993. Nutrient removal processes in freshwater submersed macrophyte systems. *Ecological Engineering* 2, 1–30. [https://doi.org/10.1016/0925-8574\(93\)90024-A](https://doi.org/10.1016/0925-8574(93)90024-A)
- Guo, R., Sim, W.-J., Lee, E.-S., Lee, J.-H., Oh, J.-E., 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Research* 44, 3476–3486. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.028>
- Guo, W., Nazim, H., Liang, Z., Yang, D., 2016. Magnesium deficiency in plants: An urgent problem. *The Crop Journal* 4, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cj.2015.11.003>
- Güsewell, S., Koerselman, W., 2002. Variation in nitrogen and phosphorus concentrations of wetland plants. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics* 5, 37–61. <https://doi.org/10.1078/1433-8319-0000022>
- Hafeez, B., 2013. Role of Zinc in Plant Nutrition- A Review. *AJEA* 3, 374–391. <https://doi.org/10.9734/AJEA/2013/2746>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Hallin, S., Hellman, M., Choudhury, M.I., Ecke, F., 2015. Relative importance of plant uptake and plant associated denitrification for removal of nitrogen from mine drainage in sub-arctic wetlands. *Water Research* 85, 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.060>
- Han, B., Zhang, S., Wang, P., Wang, C., 2018. Effects of water flow on submerged macrophyte-biofilm systems in constructed wetlands. *Sci Rep* 8, 2650. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21080-y>
- Hansen, A.M., Kraus, T.E.C., Pellerin, B.A., Fleck, J.A., Downing, B.D., Bergamaschi, B.A., 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnology and Oceanography* 61, 1015–1032. <https://doi.org/10.1002/lno.10270>
- Hantush, M.M., Kalin, L., Isik, S., Yucekaya, A., 2013. Nutrient Dynamics in Flooded Wetlands. I: Model Development. *Journal of Hydrologic Engineering* 18, 1709–1723. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000741](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000741)
- Harper, D., 1992. *Eutrophication of Freshwaters*. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3082-0>
- Hawkes, S.J., 1997. What Is a “Heavy Metal”? *J. Chem. Educ.* 74, 1374. <https://doi.org/10.1021/ed074p1374>
- Hawkins, W.B., Rodgers, J.H., Gillespie, W.B., Dunn, A.W., Dorn, P.B., Cano, M.L., 1997. Design and Construction of Wetlands for Aqueous Transfers and Transformations of Selected Metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 36, 238–248. <https://doi.org/10.1006/eesa.1996.1505>
- He, Y., Tao, W., Wang, Z., Shayya, W., 2012. Effects of pH and seasonal temperature variation on simultaneous partial nitrification and anammox in free-water surface wetlands. *Journal of Environmental Management* 110, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.009>
- He, Y., Langenhoff, A.A.M., Sutton, N.B., Rijnaarts, H.H.M., Blokland, M.H., Chen, F., Huber, C., Schröder, P., 2017. Metabolism of Ibuprofen by *Phragmites australis*: Uptake and Phytodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 51, 4576–4584. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00458>
- He, Y., Nurul, S., Schmitt, H., Sutton, N.B., Murk, T.A.J., Blokland, M.H., Rijnaarts, H.H.M., Langenhoff, A.A.M., 2018. Evaluation of attenuation of pharmaceuticals, toxic potency, and antibiotic resistance genes in constructed wetlands treating wastewater effluents. *Science of The Total Environment* 631–632, 1572–1581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.083>
- He, J., He, H., Yan, Z., Gao, F., Zheng, X., Fan, J., Wang, Y., 2019. Comparative analysis of freshwater species sensitivity distributions and ecotoxicity for priority pesticides: Implications for water quality criteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 176, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.087>
- Hekster, F.M., Laane, R.W.P.M., de Voogt, P., 2003. Environmental and Toxicity Effects of Perfluoroalkylated Substances, in: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, New York, NY, pp. 99–121.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 53, 955–969. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.3.0955>
- Henderson, P., 2013. *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier.
- Herrmann, M., Menz, J., Olsson, O., Kümmerer, K., 2015. Identification of phototransformation products of the antiepileptic drug gabapentin: Biodegradability and initial assessment of toxicity. *Water Research* 85, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.004>
- Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S., Heise, S., 2016. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 124, 213–238. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.09.033>
- Hickey, J.M., Malecki, R.A., 1997. Nest Site Selection of the Black Tern in Western New York. *Colonial Waterbirds* 20, 582–595. <https://doi.org/10.2307/1521614>
- Higgins, C., Mitsch, W., 2001. The role of muskrats (*Ondatra zibethicus*) as ecosystem engineers in created freshwater marshes. *Annu Rep Olentangy River Wetland Res Park* 81–86.
- Higgins, S.N., Malkin, S.Y., Todd Howell, E., Guildford, S.J., Campbell, L., Hiriart-Baer, V., Hecky, R.E., 2008. AN ECOLOGICAL REVIEW OF CLADOPHORA GLOMERATA (CHLOROPHYTA) IN THE LAURENTIAN GREAT LAKES(1). *J Phycol* 44, 839–854. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2008.00538.x>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Hijosa-Valsero, M., Reyes-Contreras, C., Domínguez, C., Bécares, E., Bayona, J.M., 2016. Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in constructed wetland compartments: Influent, effluent, pore water, substrate and plant roots. *Chemosphere* 145, 508–517. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.090>
- Hill, D.R., Spiegel, S.J., 1980. Characterization of Industrial Wastes by Evaluating BOD, COD, and TOC. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 52, 2704–2708.
- Hillman, W.S., 1961. The Lemnaceae, or duckweeds. *Bot. Rev* 27, 221–287. <https://doi.org/10.1007/BF02860083>
- Hilt (nee Körner), S., 2006. Allelopathic inhibition of epiphytes by submerged macrophytes. *Aquatic Botany* 85, 252–256. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2006.05.004>
- Hiraki, A., Tsuchiya, Y., Fukuda, Y., Yamamoto, T., Kurniawan, A., Morisaki, H., 2009. Analysis of How a Biofilm Forms on the Surface of the Aquatic Macrophyte *Phragmites australis*. *Microb. Environ.* 24, 265–272. <https://doi.org/10.1264/jisme2.ME09122>
- Hobbie, S.E., Finlay, J.C., Janke, B.D., Nidzgorski, D.A., Millet, D.B., Baker, L.A., 2017. Contrasting nitrogen and phosphorus budgets in urban watersheds and implications for managing urban water pollution. *PNAS* 114, 4177–4182. <https://doi.org/10.1073/pnas.1618536114>
- Hocaoglu, S.M., Insel, G., Cokgor, E.U., Orhon, D., 2011. Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water. *Bioresource Technology* 102, 4333–4340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.096>
- Hoekstra, A.Y., Mekonnen, M.M., 2012. The water footprint of humanity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 3232–3237. <https://doi.org/10.1073/pnas.1109936109>
- Hooda, P.S., Edwards, A.C., Anderson, H.A., Miller, A., 2000. A review of water quality concerns in livestock farming areas. *Science of The Total Environment* 250, 143–167. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00373-9)
- Horňák, K., Kasalický, V., Šimek, K., Grossart, H.-P., 2017. Strain-specific consumption and transformation of alga-derived dissolved organic matter by members of the Limnohabitans-C and Polynucleobacter-B clusters of Betaproteobacteria. *Environ Microbiol* 19, 4519–4535. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13900>
- Hou, P., Ren, Y., Zhang, Q., Lu, F., Ouyang, Z., Wang, X., 2012. Nitrogen and Phosphorous in Atmospheric Deposition and Roof Runoff 8.
- House, M., Weiss, W.J., 2014. Review of Microbially Induced Corrosion and Comments on Needs Related to Testing Procedures, in: *Proceedings of the 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures*. Presented at the International Conference on the Durability of Concrete Structures, Purdue University Libraries Scholarly Publishing Services, pp. 94–103. <https://doi.org/10.5703/1288284315388>
- Hsu, C.-B., Hsieh, H.-L., Yang, L., Wu, S.-H., Chang, J.-S., Hsiao, S.-C., Su, H.-C., Yeh, C.-H., Ho, Y.-S., Lin, H.-J., 2011. Biodiversity of constructed wetlands for wastewater treatment. *Ecological Engineering* 37, 1533–1545. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.06.002>
- Hu, Z., Chu, Y., Ma, Y., 2020. Design of a Combined Constructed Wetland System and Its Application on Swine Wastewater Treatment. *J. Environ. Eng.* 146, 04019093. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001602](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001602)
- Hu, X., Xie, H., Zhuang, L., Zhang, J., Hu, Z., Liang, S., Feng, K., 2021. A review on the role of plant in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) removal in constructed wetlands. *Science of The Total Environment* 780, 146637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146637>
- Huai, W., Zeng, Y., Xu, Z.G., Yang, Z.-H., 2009. Three-Layer Model for Vertical Velocity Distribution in Open Channel Flow With Submerged Rigid Vegetation. *Advances in Water Resources* 32, 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2008.11.014>
- Huai, W., Hu, Y., Zeng, Y., Han, J., 2012. Velocity distribution for open channel flows with suspended vegetation. *Advances in Water Resources* 49, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.07.001>
- Huai, W., Zhang, J., Katul, G.G., Cheng, Y., Tang, X., Wang, W., 2019. The structure of turbulent flow through submerged flexible vegetation. *J Hydrodyn* 31, 274–292. <https://doi.org/10.1007/s42241-019-0023-3>
- Huang, J.-C., Shang, C., 2007. Air Stripping. pp. 47–79. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-029-4_2

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Huang, X.-F., Li, Y., Gu, Y.-H., Liu, M., Xu, Y., Yuan, Y., Sun, F., Zhang, H.-Q., Shi, H.-J., 2012. The Effects of Di-(2-ethylhexyl)-phthalate Exposure on Fertilization and Embryonic Development In Vitro and Testicular Genomic Mutation In Vivo. *PLOS ONE* 7, e50465. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0050465>
- Hübner, U., von Gunten, U., Jekel, M., 2015. Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – A critical review. *Water Research* 68, 150–170. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.051>
- Hur, J., Hwang, S.-J., Shin, J.-K., 2008. Using Synchronous Fluorescence Technique as a Water Quality Monitoring Tool for an Urban River. *Water Air Soil Pollut* 191, 231–243. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9620-4>
- Hur, J., Jung, K.-Y., Jung, Y.M., 2011a. Characterization of spectral responses of humic substances upon UV irradiation using two-dimensional correlation spectroscopy. *Water Research* 45, 2965–2974. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.013>
- Hur, J., Lee, B.-M., Shin, H.-S., 2011b. Microbial degradation of dissolved organic matter (DOM) and its influence on phenanthrene–DOM interactions. *Chemosphere* 85, 1360–1367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.001>
- Hussain, S., Hartley, C.J., Shettigar, M., Pandey, G., 2016. Bacterial biodegradation of neonicotinoid pesticides in soil and water systems. *FEMS Microbiology Letters* 363, fnw252. <https://doi.org/10.1093/femsle/fnw252>
- Ianni, C., Magi, E., Soggia, F., Rivaro, P., Frache, R., 2010. Trace metal speciation in coastal and off-shore sediments from Ross Sea (Antarctica). *Microchemical Journal* 96, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.07.016>
- Idi, A., Ibrahim, Z., Mohamad, S.E., Majid, Z.A., 2015. Biokinetics of nitrogen removal at high concentrations by *Rhodobacter sphaeroides* ADZ101. *International Biodeterioration & Biodegradation* 105, 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.09.014>
- Ike, M., Chen, M.Y., Danzl, E., Sei, K., Fujita, M., 2006. Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions. *Water Science and Technology* 53, 153–159. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.189>
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering* 28, 353–414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
- Ilyas, H., van Hullebusch, E.D., 2020. Performance comparison of different types of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and their transformation products: a review. *Environ Sci Pollut Res* 27, 14342–14364. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08165-w>
- Imfeld, G., Lefrancq, M., Maillard, E., Payraudeau, S., 2013. Transport and attenuation of dissolved glyphosate and AMPA in a stormwater wetland. *Chemosphere* 90, 1333–1339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.054>
- Inoue, K., Fukushi, M., Sahoo, S.K., Veerasamy, N., Furukawa, A., Soyama, S., Sakata, A., Isoda, R., Taguchi, Y., Hosokawa, S., Sagara, H., Natarajan, T., 2022. Measurements and future projections of Gd-based contrast agents for MRI exams in wastewater treatment plants in the Tokyo metropolitan area. *Marine Pollution Bulletin* 174, 113259. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113259>
- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., Masunaga, S., 2015. Metal Speciation in Sediment and Their Bioaccumulation in Fish Species of Three Urban Rivers in Bangladesh. *Arch Environ Contam Toxicol* 68, 92–106. <https://doi.org/10.1007/s00244-014-0079-6>
- Itoh, M., Takemon, Y., Makabe, A., Yoshimizu, C., Kohzu, A., Ohte, N., Tumurskh, D., Tayasu, I., Yoshida, N., Nagata, T., 2011. Evaluation of wastewater nitrogen transformation in a natural wetland (Ulaanbaatar, Mongolia) using dual-isotope analysis of nitrate. *Science of The Total Environment* 409, 1530–1538. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.019>
- Jampeetong, A., Brix, H., Kantawanichkul, S., 2012. Effects of inorganic nitrogen forms on growth, morphology, nitrogen uptake capacity and nutrient allocation of four tropical aquatic macrophytes (*Salvinia cucullata*, *Ipomoea aquatica*, *Cyperus involucreatus* and *Vetiveria zizanioides*). *Aquatic Botany* 97, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2011.10.004>
- Janz, N., Bergström, A., Sjögren, A., 2005. The role of nectar sources for oviposition decisions of the common blue butterfly *Polyommatus icarus*. *Oikos* 109, 535–538. <https://doi.org/10.1111/j.0030-1299.2005.13817.x>
- Jesus, J.M., Danko, A.S., Fiúza, A., Borges, M.-T., 2018. Effect of plants in constructed wetlands for organic carbon and nutrient removal: a review of experimental factors contributing to higher impact and suggestions for future guidelines. *Environ Sci Pollut Res Int* 25, 4149–4164. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0982-2>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Jiang, X., Wang, C., 2008. Zinc distribution and zinc-binding forms in *Phragmites australis* under zinc pollution. *Journal of Plant Physiology* 165, 697–704. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2007.05.011>
- Jiang, J., Chan, A., Ali, S., Saha, A., Haushalter, K.J., Lam, W.-L.M., Glasheen, M., Parker, J., Brenner, M., Mahon, S.B., Patel, H.H., Ambasadhan, R., Lipton, S.A., Pilz, R.B., Boss, G.R., 2016. Hydrogen Sulfide—Mechanisms of Toxicity and Development of an Antidote. *Sci Rep* 6, 20831. <https://doi.org/10.1038/srep20831>
- Jin, K.-R., Ji, Z.-G., 2015. An integrated environment model for a constructed wetland – Hydrodynamics and transport processes. *Ecological Engineering* 84, 416–426. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.09.022>
- Johnson, W.W., Finley, M.T., 1980. Handbook of acute toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates : summaries of toxicity tests conducted at Columbia National Fisheries Research Laboratory, 1965-78 (Federal Government Series No. 137), Handbook of acute toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates : summaries of toxicity tests conducted at Columbia National Fisheries Research Laboratory, 1965-78, Resource Publication. U.S. Fish and Wildlife Service.
- Junghans, M., Backhaus, T., Faust, M., Scholze, M., Grimme, L., 2006. Application and validation of approaches for the predictive hazard assessment of realistic pesticide mixtures. *Aquatic Toxicology* 76, 93–110. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.10.001>
- Kačergytė, I., Arlt, D., Berg, Å., Žmihorski, M., Knape, J., Rosin, Z.M., Pärt, T., 2021. Evaluating created wetlands for bird diversity and reproductive success. *Biological Conservation* 257, 109084. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2021.109084>
- Kadlec, R.H., Cuvellier, C., Stober, T., 2010. Performance of the Columbia, Missouri, treatment wetland. *Ecological Engineering* 36, 672–684. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.12.009>
- Kadlec, R.H., Reddy, K.R., 2001. Temperature Effects in Treatment Wetlands. *Water Environment Research* 73, 543–557. <https://doi.org/10.2175/106143001X139614>
- Kadlec, R.H., Pries, J., Mustard, H., 2007. Muskrats (*Ondatra zibethicus*) in treatment wetlands. *Ecological Engineering* 29, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.06.008>
- Kadlec, R.H., Wallace, S.D., 2009. *Treatment wetlands*, 2nd ed. ed. CRC Press.
- Kafi, M., Gasperi, J., Moilleron, R., Gromaire, M.C., Chebbo, G., 2008. Spatial variability of the characteristics of combined wet weather pollutant loads in Paris. *Water Research* 42, 539–549. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.008>
- Kalin, L., Hantush, M.M., Isik, S., Yucekaya, A., Jordan, T., 2013. Nutrient Dynamics in Flooded Wetlands. II: Model Application. *Journal of Hydrologic Engineering* 18, 1724–1738. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000750](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000750)
- Kamal, M., Ghaly, A.E., Mahmoud, N., Côté, R., 2004. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. *Environment International* 29, 1029–1039. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00091-6)
- Kämpfer, P., Schulze, R., Jäckel, U., Malik, K.A., Amann, R., Spring, S., 2005. *Hydrogenophaga defluvii* sp. nov. and *Hydrogenophaga atypica* sp. nov., isolated from activated sludge. *Int J Syst Evol Microbiol* 55, 341–344. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.03041-0>
- Kansiime, F., Nalubega, M., 2020. *Wastewater Treatment by a Natural Wetland: The Nakivubo Swamp, Uganda: Processes and Implications*, 1st ed. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003072782>
- Kaper, J.B., Nataro, J.P., Mobley, H.L.T., 2004. Pathogenic *Escherichia coli*. *Nat Rev Microbiol* 2, 123–140. <https://doi.org/10.1038/nrmicro818>
- Karpiscak, M.M., Whiteaker, L.R., Artiola, J.F., Foster, K.E., 2001. Nutrient and heavy metal uptake and storage in constructed wetland systems in Arizona. *Water Science and Technology* 44, 455–462. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0866>
- Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C., 2003. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* 53, 1201–1210. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00591-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00591-5)
- Kasalický, V., Jezbera, J., Hahn, M.W., Šimek, K., 2013. The Diversity of the Limnohabitans Genus, an Important Group of Freshwater Bacterioplankton, by Characterization of 35 Isolated Strains. *PLoS ONE* 8, e58209. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0058209>
- Kearns, C.A., Inouye, D.W., Waser, N.M., 1998. ENDANGERED MUTUALISMS: The Conservation of Plant-Pollinator Interactions. *Annual Review of Ecology and Systematics* 29, 83–112. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.29.1.83>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Kegge, W., Pierik, R., 2010. Biogenic volatile organic compounds and plant competition. *Trends in Plant Science* 15, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.11.007>
- Khan, S., Ahmad, I., Shah, M.T., Rehman, S., Khaliq, A., 2009. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Environmental Management* 90, 3451–3457. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.026>
- Kiaune, L., Singhasemanon, N., 2011. Pesticidal Copper (I) Oxide: Environmental Fate and Aquatic Toxicity, in: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 213*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Springer New York, New York, NY, pp. 1–26. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9860-6_1
- Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W., 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 8897–8901. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609568104>
- Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., Lee, D., 2003. Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination* 151, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00967-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00967-0)
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. *Chemosphere* 77, 518–525. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.041>
- Kirk, K.L., Gilbert, J.J., 1990. Suspended Clay and the Population Dynamics of Planktonic Rotifers and Cladocerans. *Ecology* 71, 1741–1755. <https://doi.org/10.2307/1937582>
- Kiviat, E., 1978. Vertebrate use of muskrat lodges and burrows. *Estuaries* 1, 196–200. <https://doi.org/10.2307/1351464>
- Kiviat, E., 2013. Ecosystem services of Phragmites in North America with emphasis on habitat functions. *AoB Plants* 5. <https://doi.org/10.1093/aobpla/plt008>
- Knight, R.L., McKim, T.W., Kohl, H.R., 1987. Performance of a Natural Wetland Treatment System for Wastewater Management. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 59, 746–754.
- Knight, R., Cooper, P., Brix, H., Vymazal, J., Haberl, R., H. Kadlec, R., 2000. *Constructed Wetlands for Pollution Control*. IWA Publishing.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96, 1518–1521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.005>
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D., 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of The Total Environment* 458–460, 466–476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010>
- Kocour Kroupová, H., Valentová, O., Svobodová, Z., Šauer, P., Máchová, J., 2018. Toxic effects of nitrite on freshwater organisms: a review. *Reviews in Aquaculture* 10, 525–542. <https://doi.org/10.1111/raq.12184>
- Koivunen, J., Siitonen, A., Heinonen-Tanski, H., 2003. Elimination of enteric bacteria in biological–chemical wastewater treatment and tertiary filtration units. *Water Research* 37, 690–698. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00305-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00305-6)
- Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Lee, E.A., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Glassmeyer, S.T., 2006. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. *Science of The Total Environment* 354, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.028>
- Kopriva, S., Mugford, S.G., Matthewman, C., Koprivova, A., 2009. Plant sulfate assimilation genes: redundancy versus specialization. *Plant Cell Rep* 28, 1769–1780. <https://doi.org/10.1007/s00299-009-0793-0>
- Korfali, S.I., Davies, B.E., 2004. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers. *Advances in Environmental Research* 8, 599–612. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00033-9](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00033-9)
- Kosolapov, D. b., Kuschk, P., Vainshtein, M. b., Vatsourina, A. v., Wießner, A., Kästner, M., Müller, R. a., 2004. Microbial Processes of Heavy Metal Removal from Carbon-Deficient Effluents in Constructed Wetlands. *Engineering in Life Sciences* 4, 403–411. <https://doi.org/10.1002/elsc.200420048>
- Kramer, D.L., 1987. Dissolved oxygen and fish behavior. *Environ Biol Fish* 18, 81–92. <https://doi.org/10.1007/BF00002597>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Kretschmer, N., Ribbe, L., Gaese, H., 2002. Wastewater reuse for agriculture. *Technol Resour Manag Dev - Sci Contrib Sustain Dev* 2.
- Kristensen, J.M., Nierychlo, M., Albertsen, M., Nielsen, P.H., 2020. Bacteria from the Genus *Arcobacter* Are Abundant in Effluent from Wastewater Treatment Plants. *Appl Environ Microbiol* 86, e03044-19. <https://doi.org/10.1128/AEM.03044-19>
- Kufel, L., I, K., J, K., 2004. The effect of lake water characteristics on decomposition of aquatic macrophytes. *Polish Journal of Ecology* 3.
- Kulaksiz, S., Bau, M., 2011. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry, Sources, Transport and Fate of Trace and Toxic Elements in the Environment – IAGS 2009* 26, 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.011>
- Kumar, S., Dutta, V., 2019. Constructed wetland microcosms as sustainable technology for domestic wastewater treatment: an overview. *Environ Sci Pollut Res* 26, 11662–11673. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04816-9>
- Kumari, M., Tripathi, B.D., 2015. Efficiency of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* for heavy metal removal from wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.034>
- Kumari, D., Qian, X.-Y., Pan, X., Achal, V., Li, Q., Gadd, G.M., 2016. Microbially-induced Carbonate Precipitation for Immobilization of Toxic Metals, in: *Advances in Applied Microbiology*. Elsevier, pp. 79–108. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2015.12.002>
- Kushwaha, J.P., Srivastava, V.C., Mall, I.D., 2011. An Overview of Various Technologies for the Treatment of Dairy Wastewaters. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 51, 442–452. <https://doi.org/10.1080/10408391003663879>
- Kvesitadze, G., Khatisashvili, G., Sadunishvili, T., Kvesitadze, E., 2015. Plants for Remediation: Uptake, Translocation and Transformation of Organic Pollutants. pp. 241–308. https://doi.org/10.1007/978-94-017-7194-8_12
- Laas, P., Ugarelli, K., Travieso, R., Stumpf, S., Gaiser, E.E., Kominoski, J.S., Stingl, U., 2022. Water Column Microbial Communities Vary along Salinity Gradients in the Florida Coastal Everglades Wetlands. *Microorganisms* 10, 215. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10020215>
- Laetz, C.A., Baldwin, D.H., Collier, T.K., Hebert, V., Stark, J.D., Scholz, N.L., 2009. The Synergistic Toxicity of Pesticide Mixtures: Implications for Risk Assessment and the Conservation of Endangered Pacific Salmon. *Environmental Health Perspectives* 117, 348–353. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800096>
- LaFrentz, B.R., Králová, S., Burbick, C.R., Alexander, T.L., Phillips, C.W., Griffin, M.J., Waldbieser, G.C., García, J.C., de Alexandre Sebastião, F., Soto, E., Loch, T.P., Liles, M.R., Snekvik, K.R., 2022. The fish pathogen *Flavobacterium columnare* represents four distinct species: *Flavobacterium columnare*, *Flavobacterium covae* sp. nov., *Flavobacterium davisii* sp. nov. and *Flavobacterium oreochromis* sp. nov., and emended description of *Flavobacterium columnare*. *Systematic and Applied Microbiology* 45, 126293. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2021.126293>
- Lake, R., Hinch, S., 2011. Acute effects of suspended sediment angularity on juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 56, 862–867. <https://doi.org/10.1139/f99-024>
- Lakowicz, J.R. (Ed.), 2006. Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy, in: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, Boston, MA, pp. 27–61. https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_2
- Lan, L., Zhao, J., Wang, S., Li, X., Qiu, L., Liu, S., Bin Nasry, A.A.N., 2019. NO and N₂O accumulation during nitrite-based sulfide-oxidizing autotrophic denitrification. *Bioresource Technology Reports* 7, 100190. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100190>
- Lang, X., Chen, X., Xu, A., Song, Z., Wang, X., Wang, H., 2018. Variation of Bacterial and Archaeal Community Structures in a Full-Scale Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. *Archaea* 2018, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2018/9319345>
- Latini, G., 2005. Monitoring phthalate exposure in humans. *Clinica Chimica Acta* 361, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.cccn.2005.05.003>
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C.A., 2009. Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. *Appl Spectrosc* 63, 936–940. <https://doi.org/10.1366/000370209788964548>
- Lawrence, M.G., Ort, C., Keller, J., 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water Research* 43, 3534–3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.033>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Le Cloirec, P., Andr e, Y., Faur-Brasquet, C., G erente, C., 2003. Engineered Biofilms for Metal Ion Removal. *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology* 2, 177–192. <https://doi.org/10.1023/B:RESB.0000040459.43858.16>
- Lee, B.-H., Scholz, M., 2007. What is the role of *Phragmites australis* in experimental constructed wetland filters treating urban runoff? *Ecological Engineering* 29, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.08.001>
- Lee, C., Fletcher, T.D., Sun, G., 2009. Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Eng. Life Sci.* 9, 11–22. <https://doi.org/10.1002/elsc.200800049>
- Lee, M.-H., Hur, J., 2014. Photodegradation-Induced Changes in the Characteristics of Dissolved Organic Matter with Different Sources and Their Effects on Disinfection By-Product Formation Potential: Photodegradation-Induced Changes in the Characteristics of Dissolved Organic Matter. *Clean Soil Air Water* 42, 552–560. <https://doi.org/10.1002/clen.201200685>
- Lee, Y., von Gunten, U., 2016. Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2, 421–442. <https://doi.org/10.1039/C6EW00025H>
- Lee, M., Rivard, C., Pliakoni, E., Wang, W., Rajashekar, C.B., 2021. Supplemental UV-A and UV-B Affect the Nutritional Quality of Lettuce and Tomato: Health-Promoting Phytochemicals and Essential Nutrients. *American Journal of Plant Sciences* 12, 104–126. <https://doi.org/10.4236/ajps.2021.121007>
- Les, D.H., 1986. The Evolution of Achene Morphology in *Ceratophyllum* (*Ceratophyllaceae*), I. Fruit-Spine Variation and Relationships of *C. demersum*, *C. submersum*, and *C. apiculatum*. *Systematic Botany* 11, 549. <https://doi.org/10.2307/2419033>
- Lesueur, C., Pfeffer, M., Fuerhacker, M., 2005. Photodegradation of phosphonates in water. *Chemosphere* 59, 685–691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.049>
- Gis Sol, 2011. L' tat des sols de France. Groupement d'int r t scientifique sur les sols.
- Levy, G., Fine, P., Bar-Tal, A., 2011. Treated Wastewater in Agriculture: Use and Impacts on the Soil Environment and Crops. John Wiley & Sons.
- Lewis-Phillips, J., Brooks, S., Sayer, C.D., McCrea, R., Siriwardena, G., Axmacher, J.C., 2019. Pond management enhances the local abundance and species richness of farmland bird communities. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 273, 130–140. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.12.015>
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W.J., Tan, S.K., 2014. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: Design, performance and mechanism. *Science of The Total Environment* 468–469, 908–932. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.018>
- Li, J., Yang, X., Wang, Z., Shan, Y., Zheng, Z., 2015a. Comparison of four aquatic plant treatment systems for nutrient removal from eutrophied water. *Bioresource Technology* 179, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.053>
- Li, Z., Kim, D.D., Nelson, O.D., Otwell, A.E., Richardson, R.E., Callister, S.J., Lin, H., 2015b. Molecular dissection of a putative iron reductase from *Desulfotomaculum reducens* MI-1. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 467, 503–508. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2015.10.016>
- Li, Y., Zhang, J., Zhu, G., Liu, Y., Wu, B., Ng, W.J., Appan, A., Tan, S.K., 2016. Phytoextraction, phytotransformation and rhizodegradation of ibuprofen associated with *Typha angustifolia* in a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Water Research* 102, 294–304. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.049>
- Li, Y.C., Zhang, D.Q., Wang, M., 2017. Performance Evaluation of a Full-Scale Constructed Wetland for Treating Stormwater Runoff. *Clean - Soil, Air, Water* 45, 1600740. <https://doi.org/10.1002/clen.201600740>
- Li, X., Hua, Z., Wu, J., Gu, L., 2021a. Removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in constructed wetlands: Considerable contributions of submerged macrophytes and the microbial community. *Water Research* 197, 117080. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117080>
- Li, Q., Long, Z., Wang, H., Zhang, G., 2021b. Functions of constructed wetland animals in water environment protection – A critical review. *Science of The Total Environment* 760, 144038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144038>
- Liang, J., Ning, X., Kong, M., Liu, D., Wang, G., Cai, H., Sun, J., Zhang, Y., Lu, X., Yuan, Y., 2017. Elimination and ecotoxicity evaluation of phthalic acid esters from textile-dyeing wastewater. *Environmental Pollution* 231, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.006>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Liao, J., Chen, Y., 2018. Removal of intl1 and associated antibiotics resistant genes in water, sewage sludge and livestock manure treatments. *Rev Environ Sci Biotechnol* 17, 471–500. <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9469-y>
- Lien, T., Madsen, M., Steen, I.H., Gjerdevik, K., 1998. *Desulfobulbus rhabdoformis* sp. nov., a sulfate reducer from a water-oil separation system. *International Journal of Systematic Bacteriology* 48, 469–474. <https://doi.org/10.1099/00207713-48-2-469>
- Lipin, B.R., McKay, G.A., 2018. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Liu, W., Dahab, M.F., Surampalli, R.Y., 2005. Nitrogen Transformations Modeling in Subsurface-Flow Constructed Wetlands. *Water Environment Research* 77, 246–258.
- Liu, C., Chang, V.W.C., Gin, K.Y.H., Nguyen, V.T., 2014. Genotoxicity of perfluorinated chemicals (PFCs) to the green mussel (*Perna viridis*). *Science of The Total Environment* 487, 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.017>
- Liu, S., Zhu, Y., Meng, W., He, Z., Feng, W., Zhang, C., Giesy, J.P., 2016. Characteristics and degradation of carbon and phosphorus from aquatic macrophytes in lakes: Insights from solid-state ¹³C NMR and solution ³¹P NMR spectroscopy. *Science of The Total Environment* 543, 746–756. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.080>
- Liu, L., Guan, Y.-T., Qin, T., Wang, Y.-Y., Li, H.-L., Zhi, Y.-B., 2018a. Effects of water regime on the growth of the submerged macrophyte *Ceratophyllum demersum* at different densities. *Journal of Freshwater Ecology* 33, 45–56. <https://doi.org/10.1080/02705060.2017.1422043>
- Liu, S., Zhu, Y., Liu, L., He, Z., Giesy, J.P., Bai, Y., Sun, F., Wu, F., 2018b. Cation-induced coagulation of aquatic plant-derived dissolved organic matter: Investigation by EEM-PARAFAC and FT-IR spectroscopy. *Environmental Pollution* 234, 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.076>
- Liu, S., Feng, W., Song, F., Li, T., Guo, W., Wang, B., Wang, H., Wu, F., 2019. Photodegradation of algae and macrophyte-derived dissolved organic matter: A multi-method assessment of DOM transformation. *Limnologica* 77, 125683. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2019.125683>
- Liu, S., 2020. Chapter 13 - How cells grow, dans : Liu, S. (Ed.), *Bioprocess Engineering* (Third Edition). Elsevier, 545–592. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821012-3.00013-0>
- Liu, C., Liu, W.-S., van der Ent, A., Morel, J.L., Zheng, H.-X., Wang, G.-B., Tang, Y.-T., Qiu, R.-L., 2021. Simultaneous hyperaccumulation of rare earth elements, manganese and aluminum in *Phytolacca americana* in response to soil properties. *Chemosphere* 282, 131096. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131096>
- Lizama A., K., Fletcher, T.D., Sun, G., 2011. Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere* 84, 1032–1043. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.022>
- Llorens, E., Matamoros, V., Domingo, V., Bayona, J.M., García, J., 2009. Water quality improvement in a full-scale tertiary constructed wetland: Effects on conventional and specific organic contaminants. *Science of The Total Environment* 407, 2517–2524. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.042>
- Lu, S.Y., Wu, F.C., Lu, Y.F., Xiang, C.S., Zhang, P.Y., Jin, C.X., 2009. Phosphorus removal from agricultural runoff by constructed wetland. *Ecological Engineering* 35, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.10.002>
- Lundström, S.V., Östman, M., Bengtsson-Palme, J., Rutgersson, C., Thoudal, M., Sircar, T., Blanck, H., Eriksson, K.M., Tysklind, M., Flach, C.-F., Larsson, D.G.J., 2016. Minimal selective concentrations of tetracycline in complex aquatic bacterial biofilms. *Science of The Total Environment* 553, 587–595. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.103>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Lv, X., Yu, J., Fu, Y., Ma, B., Qu, F., Ning, K., Wu, H., 2014. A Meta-Analysis of the Bacterial and Archaeal Diversity Observed in Wetland Soils. *The Scientific World Journal* 2014, e437684. <https://doi.org/10.1155/2014/437684>
- Ma, Z., Cai, Y., Li, B., Chen, J., 2010. Managing Wetland Habitats for Waterbirds: An International Perspective. *Wetlands* 30, 15–27. <https://doi.org/10.1007/s13157-009-0001-6>
- Ma, Y., Wang, S., Zhang, X., Shen, Z., 2021. Transport process and source contribution of nitrogen in stormwater runoff from urban catchments. *Environmental Pollution* 289, 117824. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117824>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Macek, T., Macková, M., Káš, J., 2000. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnology Advances* 18, 23–34. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(99)00034-8)
- Maculewicz, J., Kowalska, D., Świacka, K., Toński, M., Stepnowski, P., Białk-Bielińska, A., Dołżonek, J., 2022. Transformation products of pharmaceuticals in the environment: Their fate, (eco)toxicity and bioaccumulation potential. *Science of The Total Environment* 802, 149916. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149916>
- Maie, N., Jaffé, R., Miyoshi, T., Childers, D.L., 2006. Quantitative and Qualitative Aspects of Dissolved Organic Carbon Leached from Senescent Plants in an Oligotrophic Wetland. *Biogeochemistry* 78, 285–314. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-4329-6>
- Maine, M.A., Suñe, N., Hadad, H., Sánchez, G., Bonetto, C., 2006. Nutrient and metal removal in a constructed wetland for wastewater treatment from a metallurgic industry. *Ecological Engineering* 26, 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.12.004>
- Maine, M.A., Suñe, N., Hadad, H., Sánchez, G., Bonetto, C., 2009. Influence of vegetation on the removal of heavy metals and nutrients in a constructed wetland. *Journal of Environmental Management* 90, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.10.004>
- Maiques, E., Úbeda, C., Campoy, S., Salvador, N., Lasa, Í., Novick, R.P., Barbé, J., Penadés, J.R., 2006. β -Lactam Antibiotics Induce the SOS Response and Horizontal Transfer of Virulence Factors in *Staphylococcus aureus*. *Journal of Bacteriology* 188, 2726–2729. <https://doi.org/10.1128/JB.188.7.2726-2729.2006>
- Makowska, N., Koczura, R., Mokracka, J., 2016. Class 1 integrase, sulfonamide and tetracycline resistance genes in wastewater treatment plant and surface water. *Chemosphere* 144, 1665–1673. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.044>
- Maltby, E., Barker, T. (Eds.), 2009. *The wetlands handbook*. Wiley-Blackwell, Chichester, UK ; Hoboken, NJ.
- Mander, Ü., Dotro, G., Ebie, Y., Towprayoon, S., Chiemchaisri, C., Nogueira, S.F., Jamsranjav, B., Kasak, K., Truu, J., Tournebize, J., Mitsch, W.J., 2014. Greenhouse gas emission in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering* 66, 19–35. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.12.006>
- Manios, T., Kyriotakis, Z., Manios, V., Dialyna, G., 2002. Plant Species in a Two-Year-Old Free Water Surface Constructed Wetland Treating Domestic Wastewater in the Island of Crete. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 37, 1327–1335. <https://doi.org/10.1081/ESE-120005989>
- Mantovi, P., Marmiroli, M., Maestri, E., Tagliavini, S., Piccinini, S., Marmiroli, N., 2003. Application of a horizontal subsurface flow constructed wetland on treatment of dairy parlor wastewater. *Bioresource Technology* 88, 85–94. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00291-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00291-2)
- Manusadžianas, L., Vitkus, R., Gylytė, B., Cimperman, R., Džiugelis, M., Karitonas, R., Sadauskas, K., 2020. Ecotoxicity Responses of the Macrophyte Algae *Nitellopsis obtusa* and Freshwater Crustacean *Thamnocephalus platyurus* to 12 Rare Earth Elements. *Sustainability* 12, 7130. <https://doi.org/10.3390/su12177130>
- Manzo, S., Buono, S., Cremisini, C., 2006. Toxic Effects of Irgarol and Diuron on Sea Urchin *Paracentrotus lividus* Early Development, Fertilization, and Offspring Quality. *Arch Environ Contam Toxicol* 51, 61–68. <https://doi.org/10.1007/s00244-004-0167-0>
- Mara, D., Horan, N.J., 2003. *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. Elsevier.
- Marchand, L., Mench, M., Jacob, D.L., Otte, M.L., 2010. Metal and metalloid removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of plants and standardized measurements: A review. *Environmental Pollution* 158, 3447–3461. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.018>
- Marchant, B.P., Saby, N.P.A., Arrouays, D., 2017. A survey of topsoil arsenic and mercury concentrations across France. *Chemosphere* 181, 635–644. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.106>
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment* 461–462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Marquis, T.J., Williams, V.J., Banach, D.B., 2021. Septic arthritis caused by *Desulfovibrio desulfuricans*: A case report and review of the literature. *Anaerobe* 70, 102407. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2021.102407>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Martín, M., Gargallo, S., Hernández-Crespo, C., Oliver, N., 2013. Phosphorus and nitrogen removal from tertiary treated urban wastewaters by a vertical flow constructed wetland. *Ecological Engineering* 61, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.09.046>
- Matagi, S.V., Swai, D., Mugabe, R., 1998. A review of Heavy Metal Removal Mechanisms in wetlands. *Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish.* 8, 13–25. <https://doi.org/10.4314/ajthf.v8i1.1386>
- Matamoros, V., Nguyen, L.X., Arias, C.A., Salvadó, V., Brix, H., 2012. Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: A microcosm experiment. *Chemosphere* 88, 1257–1264. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.004>
- Matamoros, V., Salvadó, V., 2012. Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere* 86, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.020>
- Matamoros, V., Rodríguez, Y., Bayona, J.M., 2017. Mitigation of emerging contaminants by full-scale horizontal flow constructed wetlands fed with secondary treated wastewater. *Ecological Engineering* 99, 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.054>
- Mathon, B., Coquery, M., Miège, C., Vandycke, A., Choubert, J.-M., 2019. Influence of water depth and season on the photodegradation of micropollutants in a free-water surface constructed wetland receiving treated wastewater. *Chemosphere* 235, 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.140>
- Mathon, B., Ferreol, M., Coquery, M., Choubert, J.-M., Chovelon, J.-M., Miège, C., 2021. Direct photodegradation of 36 organic micropollutants under simulated solar radiation: Comparison with free-water surface constructed wetland and influence of chemical structure. *Journal of Hazardous Materials* 407, 124801. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124801>
- Mays, P.A., Edwards, G.S., 2001. Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecological Engineering* 16, 487–500. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(00\)00112-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(00)00112-9)
- McConnaughey, T., 1991. Calcification in *Chara corallina*: CO₂ hydroxylation generates protons for bicarbonate assimilation. *Limnology and Oceanography* 36, 619–628. <https://doi.org/10.4319/lo.1991.36.4.0619>
- McDonough, W.F., Sun, S. -s., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McIlroy, S.J., Starnawska, A., Starnawski, P., Saunders, A.M., Nierychlo, M., Nielsen, P.H., Nielsen, J.L., 2016. Identification of active denitrifiers in full-scale nutrient removal wastewater treatment systems: Identifying active denitrifiers in activated sludge. *Environ Microbiol* 18, 50–64. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12614>
- McKim, J.M., Benoit, D.A., 1971. Effects of Long-Term Exposures to Copper on Survival, Growth, and Reproduction of Brook Trout (*Salvelinus fontinalis*). *J. Fish. Res. Bd. Can.* 28, 655–662. <https://doi.org/10.1139/f71-097>
- McKinstry, M.C., Anderson, S.H., 2002. Creating wetlands for waterfowl in Wyoming. *Ecological Engineering* 18, 293–304. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(01\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(01)00088-X)
- McNeill, K., Canonica, S., 2016. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 18, 1381–1399. <https://doi.org/10.1039/C6EM00408C>
- McRae, N.K., Gaw, S., Brooks, B.W., Glover, C.N., 2019. Oxidative stress in the galaxiid fish, *Galaxias maculatus*, exposed to binary waterborne mixtures of the pro-oxidant cadmium and the anti-oxidant diclofenac. *Environmental Pollution* 247, 638–646. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.073>
- Mebane, C.A., Schmidt, T.S., Miller, J.L., Balistrieri, L.S., 2020. Bioaccumulation and Toxicity of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc and Their Mixtures to Aquatic Insect Communities. *Environ Toxicol Chem* 39, 812–833. <https://doi.org/10.1002/etc.4663>
- Mehrjoui, M., Müller, S., Möller, D., 2015. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal* 263, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.112>
- Menahem, A., Dror, I., Berkowitz, B., 2016. Transport of gadolinium- and arsenic-based pharmaceuticals in saturated soil under various redox conditions. *Chemosphere* 144, 713–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.044>
- Meyer, N., Bigalke, A., Kaulfuß, A., Pohnert, G., 2017. Strategies and ecological roles of algicidal bacteria. *FEMS Microbiology Reviews* 41, 880–899. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux029>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Mhadhbi, L., Rial, D., Pérez, S., Beiras, R., 2012. Ecological risk assessment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in marine environment using *Isochrysis galbana*, *Paracentrotus lividus*, *Siriella armata* and *Psetta maxima*. *J. Environ. Monit.* 14, 1375. <https://doi.org/10.1039/c2em30037k>
- Miao, X.-S., Yang, J.-J., Metcalfe, C.D., 2005. Carbamazepine and Its Metabolites in Wastewater and in Biosolids in a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7469–7475. <https://doi.org/10.1021/es050261e>
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C.S., Manaia, C.M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Fatta-Kassinos, D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47, 957–995. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>
- Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution, Special Issue Section: Ozone and Mediterranean Ecology: Plants, People, Problems* 157, 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045>
- Mielczarek, A.T., Kragelund, C., Eriksen, P.S., Nielsen, P.H., 2012. Population dynamics of filamentous bacteria in Danish wastewater treatment plants with nutrient removal. *Water Research* 46, 3781–3795. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.009>
- Mietto, A., Politeo, M., Breschigliaro, S., Borin, M., 2015. Temperature influence on nitrogen removal in a hybrid constructed wetland system in Northern Italy. *Ecological Engineering* 75, 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.027>
- Miller, A.J., Cramer, M.D., 2005. Root Nitrogen Acquisition and Assimilation. *Plant Soil* 274, 1–36. <https://doi.org/10.1007/s11104-004-0965-1>
- Miller, J. h., Novak, J. t., Knocke, W. r., Pruden, A., 2014. Elevation of antibiotic resistance genes at cold temperatures: implications for winter storage of sludge and biosolids. *Letters in Applied Microbiology* 59, 587–593. <https://doi.org/10.1111/lam.12325>
- Minguez, L., Pedelucq, J., Farcy, E., Ballandonne, C., Budzinski, H., Halm-Lemeille, M.-P., 2016. Toxicities of 48 pharmaceuticals and their freshwater and marine environmental assessment in northwestern France. *Environ Sci Pollut Res Int* 23, 4992–5001. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3662-5>
- Mishra, S., Srivastava, S., Tripathi, R.D., Kumar, R., Seth, C.S., Gupta, D.K., 2006. Lead detoxification by coontail (*Ceratophyllum demersum* L.) involves induction of phytochelatins and antioxidant system in response to its accumulation. *Chemosphere* 65, 1027–1039. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.033>
- Mitsch, W.J., Gosselink, J.G., 2015. *Wetlands*. John Wiley & Sons.
- Mkandawire, M., Dudel, E.G., 2005. Assignment of *Lemna gibba* L. (duckweed) bioassay for in situ ecotoxicity assessment. *Aquat Ecol* 39, 151–165. <https://doi.org/10.1007/s10452-004-5411-1>
- Monhemius, J., 1977. Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates. *Transactions Institution of Mining & Metallurgy* 86, C202–C206.
- Moran, M.A., Hodson, R.E., 1994. Dissolved humic substances of vascular plant origin in a coastal marine environment. *Limnology and Oceanography* 39, 762–771. <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.4.0762>
- Moss, D.D., Scott, D.C., 1961. Dissolved-Oxygen Requirements of Three Species of Fish. *Transactions of the American Fisheries Society* 90, 377–393. [https://doi.org/10.1577/1548-8659\(1961\)90\[377:DROTSO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1577/1548-8659(1961)90[377:DROTSO]2.0.CO;2)
- Mostofa, K.M.G., Yoshioka, T., Konohira, E., Tanoue, E., 2007. Photodegradation of fluorescent dissolved organic matter in river waters. *Geochem. J.* 41, 323–331. <https://doi.org/10.2343/geochemj.41.323>
- Mottier, A., Kientz-Bouchart, V., Serpentine, A., Lebel, J.M., Jha, A.N., Costil, K., 2013. Effects of glyphosate-based herbicides on embryo-larval development and metamorphosis in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquatic Toxicology* 128–129, 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.002>
- Moustafa, M., Wang, N., 2020. Assessment of Wind and Vegetation Interactions in Constructed Wetlands. *Water* 12, 1937. <https://doi.org/10.3390/w12071937>
- Mu, W.-N., Li, Z.-H., Zhong, L.-Q., Wu, Y.-H., 2016. Effect of Tributyltin, Cadmium, and Their Combination on Physiological Responses in Juvenile Grass Carp. *Journal of Aquatic Animal Health* 28, 181–186. <https://doi.org/10.1080/08997659.2016.1185049>
- Mu, X., Lv, X., Liu, W., Qiu, C., Ma, Y., Zhang, S., Jeppesen, E., 2020. Biofilms attached to *Myriophyllum spicatum* play a dominant role in nitrogen removal in constructed wetland mesocosms with submersed macrophytes: Evidence from 15N tracking,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- nitrogen budgets and metagenomics analyses. *Environmental Pollution* 266, 115203. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115203>
- Müller, A., Österlund, H., Marsalek, J., Viklander, M., 2020. The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. *Science of The Total Environment* 709, 136125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136125>
- Munoz, R., Teeling, H., Amann, R., Rosselló-Móra, R., 2020. Ancestry and adaptive radiation of Bacteroidetes as assessed by comparative genomics. *Systematic and Applied Microbiology* 43, 126065. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2020.126065>
- Narwal, S., Jain, S., 1994. Hans Molisch (1856-1937) : The father of allelopathy. *Allelopathy Journal* 1, 1–5.
- Negi, D., Verma, S., Singh, S., Daverey, A., Lin, J.-G., 2022. Nitrogen removal via anammox process in constructed wetland – A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* 437, 135434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135434>
- Ness, B.N., Klaver, R.W., 2016. Canada goose nest survival at rural wetlands in north-central Iowa. *Wildlife Society Bulletin* 40, 705–713. <https://doi.org/10.1002/wsb.716>
- Nichols, D.S., 1983. Capacity of Natural Wetlands to Remove Nutrients from Wastewater. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 55, 495–505.
- Niemuth, N.J., Klaper, R.D., 2015. Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere* 135, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.060>
- Nikolić, L., Čobanović, K., Lazić, D., 2007. *Nymphoides peltata* (Gmel.) Kuntze, *Myriophyllum spicatum* L. and *Ceratophyllum demersum* L. biomass dynamics in Lake Provala (the Vojvodina Province, Serbia). *Open Life Sciences* 2, 156–168. <https://doi.org/10.2478/s11535-007-0003-4>
- Nishimura, S., Maie, N., Baba, M., Sudo, T., Sugiura, T., Shima, E., 2012. Changes in the Quality of Chromophoric Dissolved Organic Matter Leached from Senescent Leaf Litter during the Early Decomposition. *J. Environ. Qual.* 41, 823–833. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0342>
- Nivala, J., van Afferden, M., Hasselbach, R., Langergraber, G., Molle, P., Rustige, H., Nowak, J., 2018. The new German standard on constructed wetland systems for treatment of domestic and municipal wastewater. *Water Science and Technology* 78, 2414–2426. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.530>
- Nowack, B., 2003. Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research* 37, 2533–2546. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00079-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00079-4)
- O'Hare, M., Stillman, R., MCDONNELL, J., Wood, L., 2007. Effects of mute swan grazing on a keystone macrophyte. *Freshwater Biology* 52, 2463–2475. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2007.01841.x>
- Olguín, E.J., Sánchez-Galván, G., 2012. Heavy metal removal in phytofiltration and phycoremediation: the need to differentiate between bioadsorption and bioaccumulation. *New Biotechnology* 30, 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2012.05.020>
- Olisah, C., Rubidge, G., Human, L.R.D., Adams, J.B., 2021. A translocation analysis of organophosphate pesticides between surface water, sediments and tissues of common reed *Phragmites australis*. *Chemosphere* 284, 131380. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131380>
- Oliveira, C., Lima, D.L.D., Silva, C.P., Calisto, V., Otero, M., Esteves, V.I., 2019. Photodegradation of sulfamethoxazole in environmental samples: The role of pH, organic matter and salinity. *Science of The Total Environment* 648, 1403–1410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.235>
- Osborne, T.Z., Inglett, P.W., Reddy, K.R., 2007. The use of senescent plant biomass to investigate relationships between potential particulate and dissolved organic matter in a wetland ecosystem. *Aquatic Botany* 86, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2006.09.002>
- Paalme, T., Kukk, H., Kotta, J., Orav, H., 2002. 'In vitro' and 'in situ' decomposition of nuisance macroalgae *Cladophora glomerata* and *Pilayella littoralis*, in: Orive, E., Elliott, M., de Jonge, V.N. (Eds.), *Nutrients and Eutrophication in Estuaries and Coastal Waters: Proceedings of the 31st Symposium of the Estuarine and Coastal Sciences Association (ECSA), Held in Bilbao, Spain, 3–7 July 2000, Developments in Hydrobiology*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 469–476. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2464-7_36
- Palijan, G., Fuks, D., Vidakovic, J., 2009. Spatial and temporal distribution of net nitrite and nitrate production on submersed macrophyte *Ceratophyllum demersum* L.. *Fresenius Environmental Bulletin* 18, 64.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Parde, D., Patwa, A., Shukla, A., Vijay, R., Killedar, D.J., Kumar, R., 2021. A review of constructed wetland on type, treatment and technology of wastewater. *Environmental Technology & Innovation* 21, 101261. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101261>
- Park, J.-S., Choung, M.-G., Kim, Jung-Bong, Hahn, B.-S., Kim, Jong-Bum, Bae, S.-C., Roh, K.-H., Kim, Y.-H., Cheon, C.-I., Sung, M.-K., Cho, K.-J., 2007. Genes up-regulated during red coloration in UV-B irradiated lettuce leaves. *Plant Cell Rep* 26, 507–516. <https://doi.org/10.1007/s00299-006-0255-x>
- Park, J., Cho, K.H., Lee, E., Lee, S., Cho, J., 2018. Sorption of pharmaceuticals to soil organic matter in a constructed wetland by electrostatic interaction. *Science of The Total Environment* 635, 1345–1350. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.212>
- Pavlaki, M.D., Araújo, M.J., Cardoso, D.N., Silva, A.R.R., Cruz, A., Mendo, S., Soares, A.M.V.M., Calado, R., Loureiro, S., 2016. Ecotoxicity and genotoxicity of cadmium in different marine trophic levels. *Environ Pollut* 215, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.010>
- Peake, B.M., Braund, R., Tong, A.Y.C., Tremblay, L.A., 2016. Impact of pharmaceuticals on the environment, in: *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment*. Elsevier, pp. 109–152. <https://doi.org/10.1016/B978-1-907568-25-1.00005-0>
- Peer, W.A., Baxter, I.R., Richards, E.L., Freeman, J.L., Murphy, A.S., 2005. Phytoremediation and hyperaccumulator plants, in: Tamas, M.J., Martinoia, E. (Eds.), *Molecular Biology of Metal Homeostasis and Detoxification*, Topics in Current Genetics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 299–340. https://doi.org/10.1007/4735_100
- Pei, M., Zhang, B., He, Y., Su, J., Gin, K., Lev, O., Shen, G., Hu, S., 2019. State of the art of tertiary treatment technologies for controlling antibiotic resistance in wastewater treatment plants. *Environment International* 131, 105026. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105026>
- Peller, J.R., Byappanahalli, M.N., Shively, D., Sadowsky, M.J., Chun, C.L., Whitman, R.L., 2014. Notable decomposition products of senescing Lake Michigan *Cladophora glomerata*. *Journal of Great Lakes Research* 40, 800–806. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.04.012>
- Pellerin, B.A., Hernes, P.J., Saraceno, J., Spencer, R.G.M., Bergamaschi, B.A., 2010. Microbial Degradation of Plant Leachate Alters Lignin Phenols and Trihalomethane Precursors. *J. environ. qual.* 39, 946–954. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0487>
- Perrow, M.R., Schutten, J.H., Howes, J.R., Holzer, T., Madgwick, F.J., Jowitt, A.J.D., 1997. Interactions between coot (*Fulica atra*) and submerged macrophytes: the role of birds in the restoration process. *Hydrobiologia* 342, 241–255. <https://doi.org/10.1023/A:1017007911190>
- Pfister, C. (1857-1933) A. du texte, 1902. *Histoire de Nancy*. Tome 1 / par Chr. Pfister,...
- Pietrini, F., Di Baccio, D., Aceña, J., Pérez, S., Barceló, D., Zacchini, M., 2015. Ibuprofen exposure in *Lemna gibba* L.: Evaluation of growth and phytotoxic indicators, detection of ibuprofen and identification of its metabolites in plant and in the medium. *Journal of Hazardous Materials* 300, 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.068>
- Pilon, M., Abdel-Ghany, S.E., Cohu, C.M., Gogolin, K.A., Ye, H., 2006. Copper cofactor delivery in plant cells. *Current Opinion in Plant Biology* 9, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2006.03.007>
- Pilon-Smits, E., 2005. Phytoremediation. *Annu Rev Plant Biol* 56, 15–39. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.56.032604.144214>
- Pinney, M., 2000. Transformations in dissolved organic carbon through constructed wetlands. *Water Research* 34, 1897–1911. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00330-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00330-9)
- Pishgar, R., Dominic, J.A., Sheng, Z., Tay, J.H., 2019. Denitrification performance and microbial versatility in response to different selection pressures. *Bioresour Technol* 281, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.061>
- Pismenskaya, N., Laktionov, E., Nikonenko, V., Attar, A., Auclair, B., Pourcelly, G., 2022. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concen-V.
- Plumlee, M.H., Larabee, J., Reinhard, M., 2008. Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere* 72, 1541–1547. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.057>
- Podar, D., Maathuis, F.J.M., 2022. Primary nutrient sensors in plants. *iScience* 25, 104029. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104029>
- Pokorný, J., Rejmánková, E., 1983. Oxygen regime in a fishpond with duckweeds (*lemnaceae*) and *Ceratophyllum*. *Aquatic Botany* 17, 125–137. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(83\)90109-2](https://doi.org/10.1016/0304-3770(83)90109-2)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Pollard, A.J., Reeves, R.D., Baker, A.J.M., 2014. Facultative hyperaccumulation of heavy metals and metalloids. *Plant Science* 217–218, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2013.11.011>
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C., Coquery, M., 2013. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. *Science of The Total Environment* 443, 733–748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.037>
- Poole, K., 2004. Efflux-mediated multiresistance in Gram-negative bacteria. *Clinical Microbiology and Infection* 10, 12–26. <https://doi.org/10.1111/j.1469-0691.2004.00763.x>
- Poole, K., 2017. At the Nexus of Antibiotics and Metals: The Impact of Cu and Zn on Antibiotic Activity and Resistance. *Trends in Microbiology* 25, 820–832. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2017.04.010>
- Porcal, P., Dillon, P.J., Molot, L.A., 2015. Temperature Dependence of Photodegradation of Dissolved Organic Matter to Dissolved Inorganic Carbon and Particulate Organic Carbon. *PLoS ONE* 10, e0128884. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0128884>
- Poschenrieder, C., Fernández, J., Rubio, L., Pérez, L., Terés, J., Barceló, J., 2018. Transport and Use of Bicarbonate in Plants: Current Knowledge and Challenges Ahead. *IJMS* 19, 1352. <https://doi.org/10.3390/ijms19051352>
- Posner, S., 2012. Perfluorinated Compounds: Occurrence and Uses in Products, in: Knepper, T.P., Lange, F.T. (Eds.), *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products, The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 25–39. https://doi.org/10.1007/978-3-642-21872-9_2
- Post, G.B., Cohn, P.D., Cooper, K.R., 2012. Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature. *Environmental Research* 116, 93–117. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.03.007>
- Poté, J., Haller, L., Loizeau, J.-L., Garcia Bravo, A., Sastre, V., Wildi, W., 2008. Effects of a sewage treatment plant outlet pipe extension on the distribution of contaminants in the sediments of the Bay of Vidy, Lake Geneva, Switzerland. *Bioresource Technology* 99, 7122–7131. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.075>
- Potts, S.G., Biesmeijer, J.C., Kremen, C., Neumann, P., Schweiger, O., Kunin, W.E., 2010. Global pollinator declines: trends, impacts and drivers. *Trends in Ecology & Evolution* 25, 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2010.01.007>
- Poursat, B.A.J., van Spanning, R.J.M., Braster, M., Helmus, R., de Voogt, P., Parsons, J.R., 2019. Biodegradation of metformin and its transformation product, guanlylurea, by natural and exposed microbial communities. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 182, 109414. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109414>
- Pöysä, H., Elmberg, J., Gunnarsson, G., Holopainen, S., Nummi, P., Sjöberg, K., 2017. Habitat associations and habitat change: seeking explanation for population decline in breeding Eurasian wigeon *Anas penelope*. *Hydrobiologia* 785, 207–217. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-2922-4>
- Prabakaran, K., Nagarajan, R., Eswaramoorthi, S., Anandkumar, A., Franco, F.M., 2019. Environmental significance and geochemical speciation of trace elements in Lower Baram River sediments. *Chemosphere* 219, 933–953. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.158>
- Pugliese, L., Kusk, M., Iversen, B.V., Kjaergaard, C., 2020. Internal hydraulics and wind effect in a surface flow constructed wetland receiving agricultural drainage water. *Ecological Engineering* 144, 105661. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.105661>
- Pyrzyńska, K., Bystrzejewski, M., 2010. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 362, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.047>
- Pywell, R.F., Warman, E.A., Carvell, C., Sparks, T.H., Dicks, L.V., Bennett, D., Wright, A., Critchley, C.N.R., Sherwood, A., 2005. Providing foraging resources for bumblebees in intensively farmed landscapes. *Biological Conservation* 121, 479–494. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2004.05.020>
- Qi, Y., Xue, Y., Wang, X., 2017. Release and Microbial Degradation of Dissolved Organic Carbon and Nitrogen from *Phragmites australis* and *Suaeda salsa* in the Wetland of the Yellow River Estuary. *J Oceanogr Mar Res* 05. <https://doi.org/10.4172/2572-3103.1000160>
- Qu, X., Xie, L., Lin, Y., Bai, Y., Zhu, Y., Xie, F., Giesy, J.P., Wu, F., 2013a. Quantitative and qualitative characteristics of dissolved organic matter from eight dominant aquatic macrophytes in Lake Dianchi, China. *Environ Sci Pollut Res* 20, 7413–7423. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1761-3>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Qu, R.-J., Wang, X.-H., Feng, M.-B., Li, Y., Liu, H.-X., Wang, L.-S., Wang, Z.-Y., 2013b. The toxicity of cadmium to three aquatic organisms (*Photobacterium phosphoreum*, *Daphnia magna* and *Carassius auratus*) under different pH levels. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 95, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.020>
- Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.L., Pistre, S., Elbaz-Poulichet, F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75, 1057–1064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.036>
- Rai, L.C., Gaur, J.P., Kumar, H.D., 1981. PHYCOLOGY AND HEAVY-METAL POLLUTION. *Biological Reviews* 56, 99–151. <https://doi.org/10.1111/j.1469-185X.1981.tb00345.x>
- Rannap, R., Kaart, M.M., Kaart, T., Kill, K., Uuema, E., Mander, Ü., Kasak, K., 2020. Constructed wetlands as potential breeding sites for amphibians in agricultural landscapes: A case study. *Ecological Engineering* 158, 106077. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.106077>
- Reed, P.B., 1988. National List of Plant Species that Occur in Wetlands 138.
- Rees, G.N., Harfoot, C.G., Janssen, P.H., Schoenborn, L., Kuever, J., Lünsdorf, H., 2002. *Thiobaca trueperi* gen. nov., sp. nov., a phototrophic purple sulfur bacterium isolated from freshwater lake sediment. *Int J Syst Evol Microbiol* 52, 671–678. <https://doi.org/10.1099/00207713-52-2-671>
- Reinelt, L.E., Horner, R.R., 1995. Pollutant removal from stormwater runoff by palustrine wetlands based on comprehensive budgets. *Ecological Engineering* 4, 77–97. [https://doi.org/10.1016/0925-8574\(94\)00002-M](https://doi.org/10.1016/0925-8574(94)00002-M)
- Reinhold, D., Vishwanathan, S., Park, J.J., Oh, D., Michael Saunders, F., 2010. Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed. *Chemosphere* 80, 687–692. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.045>
- Reitsema, R.E., Meire, P., Schoelynck, J., 2018. The Future of Freshwater Macrophytes in a Changing World: Dissolved Organic Carbon Quantity and Quality and Its Interactions With Macrophytes. *Front. Plant Sci.* 9. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00629>
- Reungoat, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Gernjak, W., Keller, J., 2012. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research* 46, 863–872. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.064>
- Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E., Ashmore, M.R., 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability* 10, 61–75. <https://doi.org/10.3184/095422998782775835>
- Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M.C., Michael, I., Fatta-Kassinos, D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science of The Total Environment* 447, 345–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.032>
- Robertson, M.J., Scruton, D.A., Clarke, K.D., 2007. Seasonal Effects of Suspended Sediment on the Behavior of Juvenile Atlantic Salmon. *Transactions of the American Fisheries Society* 136, 822–828. <https://doi.org/10.1577/T06-164.1>
- Rodríguez, A., Muñoz, I., Perdígón-Melón, J.A., Carbajo, J.B., Martínez, M.J., Fernández-Alba, A.R., García-Calvo, E., Rosal, R., 2012. Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation. *Science of The Total Environment* 437, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.084>
- Rosen, C., 2000. *World Resources 2000-2001: People and Ecosystems: The Fraying Web of Life*. Elsevier.
- Ross, M.E., Davis, K., McColl, R., Stanley, M.S., Day, J.G., Semião, A.J.C., 2018. Nitrogen uptake by the macro-algae *Cladophora coelothrix* and *Cladophora parriaudii*: Influence on growth, nitrogen preference and biochemical composition. *Algal Research* 30, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.12.005>
- Rúa-Gómez, P.C., Püttmann, W., 2013. Degradation of lidocaine, tramadol, venlafaxine and the metabolites O-desmethyltramadol and O-desmethylvenlafaxine in surface waters. *Chemosphere* 90, 1952–1959. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.039>
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R.A., Peñuela, G.A., 2014. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Science of The Total Environment* 478, 201–225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.126>
- Rühmland, S., Wick, A., Ternes, T.A., Barjenbruch, M., 2015. Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. *Ecological Engineering* 80, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.036>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Rule, K.L., Comber, S.D.W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C.K., Rautiu, R., 2006. Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere* 63, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.052>
- Rupasinghe, R., Amarasena, S., Wickramarathna, S., Biggs, P.J., Chandrajith, R., Wickramasinghe, S., 2022. Microbial diversity and ecology of geothermal springs in the high-grade metamorphic terrain of Sri Lanka. *Environmental Advances* 7, 100166. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100166>
- Ryan, C.C., Tan, D.T., Arnold, W.A., 2011. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water Research* 45, 1280–1286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.005>
- Saeed, T., Sun, G., 2012. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. *Journal of Environmental Management* 112, 429–448. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.011>
- Sakulthaew, C., Comfort, S.D., Chokejaroenrat, C., Li, X., Harris, C.E., 2015. Removing PAHs from urban runoff water by combining ozonation and carbon nano-onions. *Chemosphere* 141, 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.002>
- Samardakiewicz, S., Woźny, A., 2001. The distribution of lead in duckweed (*Lemna minor* L.) root tip, in: Gašparíková, O., Čiamporová, M., Mistřík, I., Baluška, F. (Eds.), *Recent Advances of Plant Root Structure and Function*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 159–163. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2858-4_19
- Samecka-Cymerman, A., Stepien, D., Kempers, A.J., 2004. Efficiency in Removing Pollutants by Constructed Wetland Purification Systems in Poland. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 67, 265–275. <https://doi.org/10.1080/15287390490273532>
- San Miguel, A., Ravanel, P., Raveton, M., 2013. A comparative study on the uptake and translocation of organochlorines by *Phragmites australis*. *Journal of Hazardous Materials* 244–245, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.025>
- Sand-Jensen, K., Martinsen, K.T., Jakobsen, A.L., Sjø, J.S., Madsen-Østerbye, M., Kjær, J.E., Kristensen, E., Kragh, T., 2021. Large pools and fluxes of carbon, calcium and phosphorus in dense charophyte stands in ponds. *Science of The Total Environment* 765, 142792. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142792>
- Santiago, J., Agüera, A., del Mar Gómez-Ramos, M., Fernández Alba, A.R., García-Calvo, E., Rosal, R., 2011. Oxidation by-products and ecotoxicity assessment during the photodegradation of fenofibric acid in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials* 194, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.075>
- Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E., 2007. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International, Environmental contaminants and their effects: Links between environmental chemistry and toxicology* 33, 596–601. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.014>
- Santos, F., Almeida, C.M.R., Ribeiro, I., Mucha, A.P., 2019. Potential of constructed wetland for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from livestock wastewater. *Ecological Engineering* 129, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.01.007>
- Sardana, A., Cottrell, B., Soulsby, D., Aziz, T.N., 2019. Dissolved organic matter processing and photoreactivity in a wastewater treatment constructed wetland. *Science of The Total Environment* 648, 923–934. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.138>
- Sarkar, D.J., Das Sarkar, S., Das, B.K., Sahoo, B.K., Das, A., Nag, S.K., Manna, R.K., Behera, B.K., Samanta, S., 2021. Occurrence, fate and removal of microplastics as heavy metal vector in natural wastewater treatment wetland system. *Water Research* 192, 116853. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116853>
- Sarneel, J.M., Soons, M.B., Geurts, J.J.M., Beltman, B., Verhoeven, J.T.A., 2011. Multiple effects of land-use changes impede the colonization of open water in fen ponds. *Journal of Vegetation Science* 22, 551–563. <https://doi.org/10.1111/j.1654-1103.2011.01281.x>
- Sasidharan, R., Hartman, S., Liu, Z., Martopawiro, S., Sajeev, N., van Veen, H., Yeung, E., Voeseenek, L.A.C.J., 2018. Signal Dynamics and Interactions during Flooding Stress. *Plant Physiol.* 176, 1106–1117. <https://doi.org/10.1104/pp.17.01232>
- Sauvêtre, A., May, R., Harpaintner, R., Poschenrieder, C., Schröder, P., 2018. Metabolism of carbamazepine in plant roots and endophytic rhizobacteria isolated from *Phragmites australis*. *Journal of Hazardous Materials* 342, 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.006>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Schindler, D.W., Carpenter, S.R., Chapra, S.C., Hecky, R.E., Orihel, D.M., 2016. Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8923–8929. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02204>
- Scholz, M., Lee, B., 2005. Constructed wetlands: a review. *International Journal of Environmental Studies* 62, 421–447. <https://doi.org/10.1080/00207230500119783>
- Schroeder, H., Duester, L., Fabricius, A.-L., Ecker, D., Breitung, V., Ternes, T.A., 2020. Sediment water (interface) mobility of metal(loid)s and nutrients under undisturbed conditions and during resuspension. *Journal of Hazardous Materials* 394, 122543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122543>
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, R.D., 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. *Aquatic Toxicology* 68, 141–150. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.014>
- Schwartz, G.E., Rivera, N., Lee, S.-W., Harrington, J.M., Hower, J.C., Levine, K.E., Vengosh, A., Hsu-Kim, H., 2016. Leaching potential and redox transformations of arsenic and selenium in sediment microcosms with fly ash. *Applied Geochemistry* 67, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.013>
- Schwartzbach, S.D., Shigeoka, S. (Eds.), 2017. *Euglena: Biochemistry, Cell and Molecular Biology, Advances in Experimental Medicine and Biology*. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54910-1>
- Scofield, R., Reyes-Arriagada, R., 2013. A population estimate of the Sooty Shearwater *Puffinus griseus* in the Wollaston and Hermite Island Groups, Cape Horn Archipelago, Chile, and concerns over conservation in the area. *Revista de Biología Marina Y Oceanografía* 48, 623–628. <https://doi.org/10.4067/S0718-19572013000300018>
- Sculthorpe, C.D., 1967. *Biology of aquatic vascular plants*. St. Martin's Press.
- Sebastián-González, E., Sánchez-Zapata, J.A., Botella, F., 2010. Agricultural ponds as alternative habitat for waterbirds: spatial and temporal patterns of abundance and management strategies. *Eur J Wildl Res* 56, 11–20. <https://doi.org/10.1007/s10344-009-0288-x>
- Seiler, C., Berendonk, T., 2012. Heavy metal driven co-selection of antibiotic resistance in soil and water bodies impacted by agriculture and aquaculture. *Frontiers in Microbiology* 3.
- Sélosse, M.-A., 2017. Jamais seul: ces microbes qui construisent les plantes, les animaux et les civilisations. *Actes Sud*.
- Semeraro, T., Giannuzzi, C., Beccarisi, L., Aretano, R., De Marco, A., Pasimeni, M.R., Zurlini, G., Petrosillo, I., 2015. A constructed treatment wetland as an opportunity to enhance biodiversity and ecosystem services. *Ecological Engineering* 82, 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.05.042>
- Sethurajan, M., 2015. Metallurgical sludges, bio/leaching and heavy metals recovery (Zn, Cu).
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N.K., Dumat, C., Rashid, M.I., 2017. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere* 178, 513–533. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>
- Shajib, M.T.I., Hansen, H.C.B., Liang, T., Holm, P.E., 2020. Rare earth elements in surface specific urban runoff in Northern Beijing. *Science of The Total Environment* 717, 136969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136969>
- Shao, Y., Chen, Z., Hollert, H., Zhou, S., Deutschmann, B., Seiler, T.-B., 2019. Toxicity of 10 organic micropollutants and their mixture: Implications for aquatic risk assessment. *Science of The Total Environment* 666, 1273–1282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.047>
- Sharifi, A., 2013. Development and application of WetQual-C, a mechanistic model for simulating carbon dynamics, GHG gas emissions and carbon export from wetlands.
- Sheoran, A.S., Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering* 19, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.006>
- Shibini Mol, P.A., Sujatha, C.H., 2020. Distribution and geochemical speciation of sediment bound heavy metals in the specific zones of central Kerala, India. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 14, 100358. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100358>
- Shimotori, K., Omori, Y., Hama, T., 2009. Bacterial production of marine humic-like fluorescent dissolved organic matter and its biogeochemical importance. *Aquat. Microb. Ecol.* 58, 55–66. <https://doi.org/10.3354/ame01350>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Shingare, R.P., Thawale, P.R., Raghunathan, K., Mishra, A., Kumar, S., 2019. Constructed wetland for wastewater reuse: Role and efficiency in removing enteric pathogens. *Journal of Environmental Management* 246, 444–461. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.157>
- Shrivastava, A., Gupta, V., 2011. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chron Young Sci* 2, 21. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>
- Shuttleworth, K.L., Cerniglia, E., 1995. Environmental aspects of PAH biodegradation. *Appl Biochem Biotechnol* 54, 291–302. <https://doi.org/10.1007/BF02787927>
- Sidhu, G.K., Singh, S., Kumar, V., Dhanjal, D.S., Datta, S., Singh, J., 2019. Toxicity, monitoring and biodegradation of organophosphate pesticides: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 49, 1135–1187. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1565554>
- Sillanpää, M., 2014. *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*. Butterworth-Heinemann.
- Šíma, J., Svoboda, L., Šeda, M., Krejsa, J., Jahodová, J., 2019. The fate of selected heavy metals and arsenic in a constructed wetland. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 54, 56–64. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1515519>
- Šimek, K., Kasalický, V., Jezbera, J., Jezberová, J., Hejzlar, J., Hahn, M.W., 2010. Broad Habitat Range of the Phylogenetically Narrow R-BT065 Cluster, Representing a Core Group of the Betaproteobacterial Genus *Limnohabitans*. *Appl Environ Microbiol* 76, 631–639. <https://doi.org/10.1128/AEM.02203-09>
- Simon, J., Kroneck, P.M.H., 2013. Microbial Sulfite Respiration, in: *Advances in Microbial Physiology*. Elsevier, pp. 45–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410515-7.00002-0>
- Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., 2003. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4617–4625. <https://doi.org/10.1021/es030038m>
- Smart, M.M., 1980. Annual changes of nitrogen and phosphorus in two aquatic macrophytes (*Nymphaea Tuberosa* and *Ceratophyllum Demersum*). *Hydrobiologia* 70, 31–35. <https://doi.org/10.1007/BF00015487>
- Smith, V., 1982. The nitrogen and phosphorus dependence of algal biomass in lakes: An empirical and theoretical analysis. <https://doi.org/10.4319/LO.1982.27.6.1101>
- Sobolewski, A., 1999. A Review of Processes Responsible for Metal Removal in Wetlands Treating Contaminated Mine Drainage. *International Journal of Phytoremediation* 1, 19–51. <https://doi.org/10.1080/15226519908500003>
- Soetaert, K., Hoffmann, M., Meire, P., Starink, M., Oevelen, D. van, Regenmortel, S.V., Cox, T., 2004. Modeling growth and carbon allocation in two reed beds (*Phragmites australis*) in the Scheldt estuary. *Aquatic Botany* 79, 211–234. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2004.02.001>
- Sole, K.C., Parker, J., Cole, P.M., Mooiman, M.B., 2019. Flowsheet Options for Cobalt Recovery in African Copper–cobalt Hydrometallurgy Circuits. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 40, 194–206. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1514301>
- Soler, P., Faria, M., Barata, C., García-Galea, E., Lorente, B., Vinyoles, D., 2021. Improving water quality does not guarantee fish health: Effects of ammonia pollution on the behaviour of wild-caught pre-exposed fish. *PLOS ONE* 16, e0243404. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0243404>
- Song, H., Shin, W.-J., Ryu, J.-S., Shin, H.S., Chung, H., Lee, K.-S., 2017a. Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere* 172, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.135>
- Song, M., Li, M., Liu, J., 2017b. Uptake Characteristics and Kinetics of Inorganic and Organic Phosphorus by *Ceratophyllum demersum*. *Water Air Soil Pollut* 228, 407. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3591-2>
- Song, M., Ju, T., Meng, Y., Han, S., Lin, L., Jiang, J., 2022. A review on the applications of microbially induced calcium carbonate precipitation in solid waste treatment and soil remediation. *Chemosphere* 290, 133229. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133229>
- Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J., 1997. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* 35, 667–749. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00195-1)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D., 2013. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment* 463–464, 1067–1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.087>
- Stefanakis, A.I., 2018. *Constructed Wetlands for Industrial Wastewater Treatment*. John Wiley & Sons.
- Stefanescu, C., 2001. The nature of migration in the red admiral butterfly *Vanessa atalanta*: evidence from the population ecology in its southern range. *Ecological Entomology* 26, 525–536. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2311.2001.00347.x>
- Steffenhagen, P., Zak, D., Schulz, K., Timmermann, T., Zerbe, S., 2012. Biomass and nutrient stock of submersed and floating macrophytes in shallow lakes formed by rewetting of degraded fens. *Hydrobiologia* 692, 99–109. <https://doi.org/10.1007/s10750-011-0833-y>
- Stein, O.R., Hook, P.B., 2005. Temperature, Plants, and Oxygen: How Does Season Affect Constructed Wetland Performance? *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40, 1331–1342. <https://doi.org/10.1081/ESE-200055840>
- Stewart, I., Seawright, A.A., Shaw, G.R., 2008. Chapter 28: Cyanobacterial poisoning in livestock, wild mammals and birds – an overview. 2008 25.
- Studnik, H., Liebsch, S., Forlani, G., Wiczorek, D., Kafarski, P., Lipok, J., 2015. Amino polyphosphonates – chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation. *New Biotechnology* 32, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.06.007>
- Sundblad, K., 1990. The effects of cutting frequency on natural *Glyceria maxima* stands. *Aquatic Botany* 37, 27–38. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(90\)90062-P](https://doi.org/10.1016/0304-3770(90)90062-P)
- Susarla, S., Medina, V.F., McCutcheon, S.C., 2002. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering* 18, 647–658. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(02\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(02)00026-5)
- Szczepanowski, R., Linke, B., Krahn, I., Gartemann, K.-H., Gützkow, T., Eichler, W., Pühler, A., Schlüter, A., 2009. Detection of 140 clinically relevant antibiotic-resistance genes in the plasmid metagenome of wastewater treatment plant bacteria showing reduced susceptibility to selected antibiotics. *Microbiology* 155, 2306–2319. <https://doi.org/10.1099/mic.0.028233-0>
- Tachet, H., Richoux, P., Bournaud, M., 2010. *Invertébrés d'eau douce - systématique, biologie, écologie* - CNRS Editions.
- Tan, Y., Li, J., Zhang, L., Chen, M., Zhang, Y., An, R., 2019. Mechanism Underlying Flow Velocity and Its Corresponding Influence on the Growth of *Euglena gracilis*, a Dominant Bloom Species in Reservoirs. *IJERPH* 16, 4641. <https://doi.org/10.3390/ijerph16234641>
- Tansirichaiya, S., Mullany, P., Roberts, A.P., 2019. Promoter activity of ORF-less gene cassettes isolated from the oral metagenome. *Sci Rep* 9, 8388. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44640-2>
- Tay, K.S., Rahman, N.Abd., Abas, Mhd.R.B., 2013. Ozonation of metoprolol in aqueous solution: ozonation by-products and mechanisms of degradation. *Environ Sci Pollut Res* 20, 3115–3121. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1223-3>
- Teather, K., Jardine, C., Gormley, K., 2005. Behavioral and sex ratio modification of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) in response to environmentally relevant mixtures of three pesticides. *Environ. Toxicol.* 20, 110–117. <https://doi.org/10.1002/tox.20084>
- Telgmann, L., Wehe, C.A., Birka, M., Künnemeyer, J., Nowak, S., Sperling, M., Karst, U., 2012. Speciation and Isotope Dilution Analysis of Gadolinium-Based Contrast Agents in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11929–11936. <https://doi.org/10.1021/es301981z>
- Ternes, T., Joss, A., 2015. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. *Water Intelligence Online* 5, 9781780402468–9781780402468. <https://doi.org/10.2166/9781780402468>
- 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>
- Thalla, A.K., Devatha, C.P., Anagh, K., Sony, E., 2019. Performance evaluation of horizontal and vertical flow constructed wetlands as tertiary treatment option for secondary effluents. *Appl Water Sci* 9, 147. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1014-9>
- Thomas, F., Hehemann, J.-H., Rebuffet, E., Czjzek, M., Michel, G., 2011. Environmental and Gut Bacteroidetes: The Food Connection. *Front. Microbio.* 2. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00093>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Thomsen, T.R., Kong, Y., Nielsen, P.H., 2007. Ecophysiology of abundant denitrifying bacteria in activated sludge: Ecophysiology of denitrifying bacteria in activated sludge. *FEMS Microbiology Ecology* 60, 370–382. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2007.00309.x>
- Tian, L., Wang, L., 2020. A meta-analysis of microbial community structures and associated metabolic potential of municipal wastewater treatment plants in global scope. *Environmental Pollution* 263, 114598. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114598>
- Topal, M., Arslan Topal, E.I., Öbek, E., 2020. Remediation of pollutants with economical importance from mining waters: Usage of *Cladophora fracta*. *Environmental Technology & Innovation* 19, 100876. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100876>
- Toro-Vélez, A.F., Madera-Parra, C.A., Peña-Varón, M.R., Lee, W.Y., Bezares-Cruz, J.C., Walker, W.S., Cárdenas-Henao, H., Quesada-Calderón, S., García-Hernández, H., Lens, P.N.L., 2016. BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. *Science of The Total Environment* 542, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.154>
- Trapasso, G., Chiesa, S., Freitas, R., Pereira, E., 2021. What do we know about the ecotoxicological implications of the rare earth element gadolinium in aquatic ecosystems? *Science of The Total Environment* 781, 146273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146273>
- Tresnakova, N., Stara, A., Velisek, J., 2021. Effects of Glyphosate and Its Metabolite AMPA on Aquatic Organisms. *Applied Sciences* 11, 9004. <https://doi.org/10.3390/app11199004>
- Trifuoggi, M., Pagano, G., Guida, M., Palumbo, A., Siciliano, A., Gravina, M., Lyons, D.M., Burić, P., Levak, M., Thomas, P.J., Giarra, A., Oral, R., 2017. Comparative toxicity of seven rare earth elements in sea urchin early life stages. *Environ Sci Pollut Res* 24, 20803–20810. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9658-1>
- Truesdale, G.A., Gameson, A.L.H., 1957. The Solubility of Oxygen in Saline Water. *ICES Journal of Marine Science* 22, 163–166. <https://doi.org/10.1093/icesjms/22.2.163>
- Turan, N.B., 2021. Microplastics in wastewater treatment plants: Occurrence, fate and identification. *Process Safety and Environmental Protection* 8.
- Tyler, C.R., Jobling, S., 2008. Roach, Sex, and Gender-Bending Chemicals: The Feminization of Wild Fish in English Rivers. *BioScience* 58, 1051–1059. <https://doi.org/10.1641/B581108>
- Tylová, E., Steinbachová, L., Votrubová, O., Gloser, V., 2008. Phenology and autumnal accumulation of N reserves in belowground organs of wetland helophytes *Phragmites australis* and *Glyceria maxima* affected by nutrient surplus. *Environmental and Experimental Botany* 63, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2007.10.011>
- Tylova-Munzarova, E., Lorenzen, B., Brix, H., Votrubova, O., 2005. The effects of NH₄⁺ and NO₃⁻ on growth, resource allocation and nitrogen uptake kinetics of *Phragmites australis* and *Glyceria maxima*. *Aquatic Botany* 81, 326–342. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2005.01.006>
- Ullah, S., Zorriehzahra, J., 2014. Ecotoxicology: A Review of Pesticides Induced Toxicity in Fish. *Advances in Animal and Veterinary Sciences* 3, 40–57. <https://doi.org/10.14737/journal.aavs/2015/3.1.40.57>
- Ullah, R., Zuberi, A., Naeem, M., Ullah, S., 2015. Toxicity to Hematology and Morphology of Liver, Brain and Gills during Acute Exposure of Mahseer (*Tor putitora*) to Cypermethrin. *Int. J. Agric. Biol.* 17, 7.
- Urriaga, A.M., Pérez, G., Ibáñez, R., Ortiz, I., 2013. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination* 331, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.10.010>
- Valles-Aragón, M.C., Olmos-Márquez, M.A., Llorens, E., Alarcón-Herrera, M.T., 2013. Redox potential and pH behavior effect on arsenic removal from water in a constructed wetland mesocosm. *Environ. Prog. Sustainable Energy* n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/ep.11910>
- van der Ent, A., Baker, A.J.M., Reeves, R.D., Pollard, A.J., Schat, H., 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. *Plant Soil* 362, 319–334. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1287-3>
- Vanacker, M., Wezel, A., Oertli, B., Robin, J., 2018. Water quality parameters and tipping points of dragonfly diversity and abundance in fishponds. *Limnology* 19, 321–333. <https://doi.org/10.1007/s10201-018-0549-z>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Vanbergen, A.J., Initiative, the I.P., 2013. Threats to an ecosystem service: pressures on pollinators. *Frontiers in Ecology and the Environment* 11, 251–259. <https://doi.org/10.1890/120126>
- Vardhan, K.H., Kumar, P.S., Panda, R.C., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids* 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
- Vaz-Moreira, I., Nunes, O.C., Manaia, C.M., 2017. Ubiquitous and persistent Proteobacteria and other Gram-negative bacteria in drinking water. *Science of The Total Environment* 586, 1141–1149. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.104>
- Venditti, S., Brunhoferova, H., Hansen, J., 2022. Behaviour of 27 selected emerging contaminants in vertical flow constructed wetlands as post-treatment for municipal wastewater. *Science of The Total Environment* 819, 153234. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153234>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment* 429, 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2013. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed — Analysis of their respective contributions. *Science of The Total Environment* 454–455, 411–425. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.044>
- Verlicchi, P., Zambello, E., 2014. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *Science of The Total Environment* 470–471, 1281–1306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.085>
- Vermaat, J.E., Bos, B., Van Der Burg, P., 2016. Why do reed beds decline and fail to re-establish? A case study of Dutch peat lakes. *Freshwater Biology* 61, 1580–1589. <https://doi.org/10.1111/fwb.12801>
- Verplanck, P.L., Taylor, H.E., Nordstrom, D.K., Barber, L.B., 2005. Aqueous Stability of Gadolinium in Surface Waters Receiving Sewage Treatment Plant Effluent, Boulder Creek, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6923–6929. <https://doi.org/10.1021/es048456u>
- Verplanck, P.L., Furlong, E.T., Gray, J.L., Phillips, P.J., Wolf, R.E., Esposito, K., 2010. Evaluating the Behavior of Gadolinium and Other Rare Earth Elements through Large Metropolitan Sewage Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3876–3882. <https://doi.org/10.1021/es903888t>
- Větrovský, T., Baldrian, P., 2013. The Variability of the 16S rRNA Gene in Bacterial Genomes and Its Consequences for Bacterial Community Analyses. *PLOS ONE* 8, e57923. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0057923>
- Vikrant, K., Kailasa, S.K., Tsang, D.C.W., Lee, S.S., Kumar, P., Giri, B.S., Singh, R.S., Kim, K.-H., 2018. Biofiltration of hydrogen sulfide: Trends and challenges. *Journal of Cleaner Production* 187, 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.188>
- Vo, H.-N.-P., Bui, X.-T., Nguyen, T.-M.-H., Koottatep, T., Bandyopadhyay, A., 2018. Insights of the Removal Mechanisms of Pharmaceutical and Personal Care Products in Constructed Wetlands. *Curr Pollution Rep* 4, 93–103. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0086-8>
- Vo, H.N.P., Koottatep, T., Chapagain, S.K., Panuvatvanich, A., Polprasert, C., Nguyen, T.M.H., Chaiwong, C., Nguyen, N.L., 2019. Removal and monitoring acetaminophen-contaminated hospital wastewater by vertical flow constructed wetland and peroxidase enzymes. *Journal of Environmental Management* 250, 109526. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109526>
- Voesenek, L.A.C.J., Sasidharan, R., Visser, E.J.W., Bailey-Serres, J., 2016. Flooding stress signaling through perturbations in oxygen, ethylene, nitric oxide and light. *New Phytologist* 209, 39–43. <https://doi.org/10.1111/nph.13775>
- von Wintersdorff, C.J.H., Penders, J., van Niekerk, J.M., Mills, N.D., Majumder, S., van Alphen, L.B., Savelkoul, P.H.M., Wolffs, P.F.G., 2016. Dissemination of Antimicrobial Resistance in Microbial Ecosystems through Horizontal Gene Transfer. *Front. Microbiol.* 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00173>
- Vymazal, J., 2005. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecological Engineering* 25, 478–490. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.07.010>
- Vymazal, J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of The Total Environment* 380, 48–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.014>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Vymazal, J., 2011. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience. *Environ. Sci. Technol.* 45, 61–69. <https://doi.org/10.1021/es101403q>
- Vymazal, J., 2013. Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: A review. *Ecological Engineering, Plants in constructed, restored and created wetlands* 61, 582–592. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.023>
- Vymazal, J., Kröpfelová, L., 2009. Removal of nitrogen in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: a review. *Wetlands* 29, 1114–1124. <https://doi.org/10.1672/08-216.1>
- Vymazal, J., Kröpfelová, L., 2015. Multistage hybrid constructed wetland for enhanced removal of nitrogen. *Ecological Engineering* 84, 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.09.017>
- Vymazal, J., Kröpfelová, L., Švehla, J., Chrástný, V., Štichová, J., 2009. Trace elements in *Phragmites australis* growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater. *Ecological Engineering, Pollution control by wetlands* 35, 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.04.007>
- Vystavna, Y., Frkova, Z., Marchand, L., Vergeles, Y., Stolberg, F., 2017. Removal efficiency of pharmaceuticals in a full scale constructed wetland in East Ukraine. *Ecological Engineering* 108, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.08.009>
- Wagner, M., Loy, A., 2002. Bacterial community composition and function in sewage treatment systems. *Current Opinion in Biotechnology* 13, 218–227. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(02\)00315-4](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(02)00315-4)
- Walker, P.D., Wijnhoven, S., van der Velde, G., 2013. Macrophyte presence and growth form influence macroinvertebrate community structure. *Aquatic Botany* 104, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2012.09.003>
- Wallach, S., 1985. Clinical and biochemical aspects of chromium deficiency. *Journal of the American College of Nutrition* 4, 107–120. <https://doi.org/10.1080/07315724.1985.10720070>
- Wang, L.K., Vielkind, D., Wang, M.H., 1978. Mathematical models of dissolved oxygen concentration in fresh water. *Ecological Modelling* 5, 115–123. [https://doi.org/10.1016/0304-3800\(78\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0304-3800(78)90034-0)
- Wang, X., Wen, X., Criddle, C., Wells, G., Zhang, J., Zhao, Y., 2010. Community analysis of ammonia-oxidizing bacteria in activated sludge of eight wastewater treatment systems. *Journal of Environmental Sciences* 22, 627–634. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60155-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60155-8)
- Wang, X., Wen, X., Xia, Y., Hu, M., Zhao, F., Ding, K., 2012a. Ammonia Oxidizing Bacteria Community Dynamics in a Pilot-Scale Wastewater Treatment Plant. *PLoS ONE* 7, e36272. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0036272>
- Wang, X., Zhang, Y., Wen, X., Xia, Y., Hu, M., Zhaofang, Ding, K., 2012b. Real-time PCR quantification of the population dynamics of ammonia-oxidizing bacteria in a pilot-scale wastewater treatment plant. *Biochemical Engineering Journal* 66, 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.04.015>
- Wang, C., Zheng, S., Wang, P., Hou, J., 2015. Interactions between vegetation, water flow and sediment transport: A review. *Journal of Hydrodynamics, Ser. B* 27, 24–37. [https://doi.org/10.1016/S1001-6058\(15\)60453-X](https://doi.org/10.1016/S1001-6058(15)60453-X)
- Wang, W.-L., Wu, Q.-Y., Huang, N., Xu, Z.-B., Lee, M.-Y., Hu, H.-Y., 2018. Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. *Water Research* 141, 109–125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.005>
- Wang, Y., Yin, T., Kelly, B.C., Gin, K.Y.-H., 2019a. Bioaccumulation behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a constructed wetland. *Chemosphere* 222, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.116>
- Wang, S., Cui, Y., Li, A., Wang, D., Zhang, W., Chen, Z., 2019b. Seasonal dynamics of bacterial communities associated with antibiotic removal and sludge stabilization in three different sludge treatment wetlands. *Journal of Environmental Management* 240, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.092>
- Wang, Z., Yeung, K.W.Y., Zhou, G.-J., Yung, M.M.N., Schlekot, C.E., Garman, E.R., Gissi, F., Stauber, J.L., Middleton, E.T., Lin Wang, Y.Y., Leung, K.M.Y., 2020. Acute and chronic toxicity of nickel on freshwater and marine tropical aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 206, 111373. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111373>
- Wang, H., Zhang, M., Xue, J., Lv, Q., Yang, J., Han, X., 2021. Performance and microbial response in a multi-stage constructed wetland microcosm co-treating acid mine drainage and domestic wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 106786. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106786>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ward, C.P., Cory, R.M., 2016. Complete and Partial Photo-oxidation of Dissolved Organic Matter Draining Permafrost Soils. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3545–3553. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05354>
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–4708. <https://doi.org/10.1021/es030360x>
- Weltje, L., Verhoof, L.R.C.W., Verweij, W., Hamers, T., 2004. Lutetium Speciation and Toxicity in a Microbial Bioassay: Testing the Free-Ion Model for Lanthanides. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6597–6604. <https://doi.org/10.1021/es049916m>
- Whitton, B.A., 1970. Biology of Cladophora in freshwaters. *Water Research* 4, 457–476. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(70\)90061-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(70)90061-8)
- Wick, K., Heumesser, C., Schmid, E., 2012. Groundwater nitrate contamination: Factors and indicators. *J Environ Manage* 111, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.030>
- Wiessner, A., Rahman, K.Z., Kuschik, P., Kästner, M., Jechorek, M., 2010. Dynamics of sulphur compounds in horizontal sub-surface flow laboratory-scale constructed wetlands treating artificial sewage. *Water Research* 44, 6175–6185. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.044>
- Wilmot-Dear, M., 1985. *Ceratophyllum* Revised: A Study in Fruit and Leaf Variation. *Kew Bulletin* 40, 243. <https://doi.org/10.2307/4108260>
- Winter, T.C., 1997. Hydrological and Biogeochemical Research in the Shingobee River Headwaters Area, North-central Minnesota. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Wu, J., Yang, Y., Lin, J., 2005. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials* 127, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.016>
- Wu, S., Austin, D., Liu, L., Dong, R., 2011. Performance of integrated household constructed wetland for domestic wastewater treatment in rural areas. *Ecological Engineering* 37, 948–954. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.02.002>
- Wu, H., Zhang, J., Wei, R., Liang, S., Li, C., Xie, H., 2013a. Nitrogen transformations and balance in constructed wetlands for slightly polluted river water treatment using different macrophytes. *Environ Sci Pollut Res* 20, 443–451. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0996-8>
- Wu, S., Kuschik, P., Wiessner, A., Müller, J., Saad, R.A.B., Dong, R., 2013. Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering* 52, 278–289. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.11.003>
- Wu, S., Carvalho, P.N., Müller, J.A., Manoj, V.R., Dong, R., 2016. Sanitation in constructed wetlands: A review on the removal of human pathogens and fecal indicators. *Science of The Total Environment* 541, 8–22. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.047>
- Wu, G., Yin, Q., 2020. Microbial niche nexus sustaining biological wastewater treatment. *npj Clean Water* 3, 33. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00080-4>
- Xia, D., Yi, X., Lu, Y., Huang, W., Xie, Y., Ye, H., Dang, Z., Tao, X., Li, L., Lu, G., 2019. Dissimilatory iron and sulfate reduction by native microbial communities using lactate and citrate as carbon sources and electron donors. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 174, 524–531. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.005>
- Xiao, J., Li, Q.-Y., Tu, J.-P., Chen, X.-L., Chen, X.-H., Liu, Q.-Y., Liu, H., Zhou, X.-Y., Zhao, Y.-Z., Wang, H.-L., 2019. Stress response and tolerance mechanisms of ammonia exposure based on transcriptomics and metabolomics in *Litopenaeus vannamei*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 180, 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.05.029>
- Xu, D., Lin, L., Xu, P., Zhou, Y., Xiao, E., He, F., Wu, Z., 2021. Effect of drained-flooded time ratio on ammonia nitrogen removal in a constructed wetland-microbial fuel cell system by tidal flow operation. *Journal of Water Process Engineering* 44, 102450. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102450>
- Xu, X., Mills, G.L., 2018. Do constructed wetlands remove metals or increase metal bioavailability? *Journal of Environmental Management* 218, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.014>
- Yamamoto, H., Nakamura, Yudai, Moriguchi, S., Nakamura, Yuki, Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A., Sekizawa, J., 2009. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research* 43, 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Yan, Z., Lu, G., Ye, Q., Liu, J., 2016. Long-term effects of antibiotics, norfloxacin, and sulfamethoxazole, in a partial life-cycle study with zebrafish (*Danio rerio*): effects on growth, development, and reproduction. *Environ Sci Pollut Res* 23, 18222–18228. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7018-1>
- Yan, S., Liu, Y., Lian, L., Li, R., Ma, J., Zhou, H., Song, W., 2019. Photochemical formation of carbonate radical and its reaction with dissolved organic matters. *Water Research* 161, 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.002>
- Yan, S., Sun, J., Sha, H., Li, Q., Nie, J., Zou, J., Chu, C., Song, W., 2021. Microheterogeneous Distribution of Hydroxyl Radicals in Illuminated Dissolved Organic Matter Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 55, 10524–10533. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03346>
- Yang, J., Feng, L., Pi, S., Cui, D., Ma, F., Zhao, H., Li, A., 2020. A critical review of aerobic denitrification: Insights into the intracellular electron transfer. *Science of The Total Environment* 731, 139080. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139080>
- Yang, Z., Lu, L., Cheng, Z., Xian, J., Yang, Y., Liu, L., Xu, X., 2022. Dissimilatory nitrate reduction in urban lake ecosystems: A comparison study between closed and open lakes in Chengdu, China. *Water Research* 214, 118218. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118218>
- Ye, F., Li, Y., 2009. Enhancement of nitrogen removal in towery hybrid constructed wetland to treat domestic wastewater for small rural communities. *Ecological Engineering* 35, 1043–1050. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.03.009>
- Yeh, T.Y., Wu, C.H., 2009. Pollutant removal within hybrid constructed wetland systems in tropical regions. *Water Science and Technology* 59, 233–240. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.846>
- Yin, T., Chen, H., Reinhard, M., Yi, X., He, Y., Gin, K.Y.-H., 2017. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate. *Water Research* 125, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.071>
- Yu, K., Zhang, T., 2012. Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Microbial Community Structure and Gene Expression of Activated Sludge. *PLoS ONE* 7, e38183. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0038183>
- Yu, G., Li, P., Wang, G., Wang, J., Zhang, Y., Wang, S., Yang, K., Du, C., Chen, H., 2021. A review on the removal of heavy metals and metalloids by constructed wetlands: bibliometric, removal pathways, and key factors. *World J Microbiol Biotechnol* 37, 157. <https://doi.org/10.1007/s11274-021-03123-1>
- Yu, G., Wang, G., Chi, T., Du, C., Wang, J., Li, P., Zhang, Y., Wang, S., Yang, K., Long, Y., Chen, H., 2022. Enhanced removal of heavy metals and metalloids by constructed wetlands: A review of approaches and mechanisms. *Science of The Total Environment* 821, 153516. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153516>
- Yuan, D., Zhao, Y., Guo, X., Zhai, L., Wang, X., Wang, J., Cui, Y., He, L., Yan, C., Kou, Y., 2020. Impact of hydrophyte decomposition on the changes and characteristics of dissolved organic matter in lake water. *Ecological Indicators* 116, 106482. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106482>
- Yuan, D., Zheng, L., Tan, Q., Wang, X., Xing, Y., Wang, H., Wang, S., Zhu, G., 2021. Comammox activity dominates nitrification process in the sediments of plateau wetland. *Water Research* 206, 117774. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117774>
- Yue, G., Huang, D., Luo, F., Guo, L., Qiu, B., Lin, Z., Chen, G., 2019. Highly selective fluorescence sensor for hydrogen sulfide based on the Cu(II)-dependent DNAzyme. *Journal of Luminescence* 207, 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.046>
- Zedler, J.B., Kercher, S., 2005. WETLAND RESOURCES: Status, Trends, Ecosystem Services, and Restorability. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 30, 39–74. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.30.050504.144248>
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2011a. Influence of the land use pattern on the concentrations and fluxes of priority pollutants in urban stormwater. *Water Science and Technology* 64, 1450–1458. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.770>
- Zgheib, S., Moilleron, R., Saad, M., Chebbo, G., 2011b. Partition of pollution between dissolved and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Research* 45, 913–925. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.032>
- Zhang, X., Liu, P., Yang, Y., Chen, W., 2007. Phytoremediation of urban wastewater by model wetlands with ornamental hydrophytes. *Journal of Environmental Sciences* 19, 902–909. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60150-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60150-8)
- Zhang, Y., Marrs, C.F., Simon, C., Xi, C., 2009a. Wastewater treatment contributes to selective increase of antibiotic resistance among *Acinetobacter* spp. *Science of The Total Environment* 407, 3702–3706. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.013>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Zhang, H., Qu, J., Liu, H., Wei, D., 2009b. Characterization of dissolved organic matter fractions and its relationship with the disinfection by-product formation. *Journal of Environmental Sciences* 21, 54–61. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60011-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60011-5)
- Zhang, D., Gersberg, R.M., Keat, T.S., 2009c. Constructed wetlands in China. *Ecological Engineering* 35, 1367–1378. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.07.007>
- Zhang, D., Gersberg, R.M., Ng, W.J., Tan, S.K., 2014. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. *Environmental Pollution* 184, 620–639. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.009>
- Zhang, Y., Lv, T., Carvalho, P.N., Arias, C.A., Chen, Z., Brix, H., 2016. Removal of the pharmaceuticals ibuprofen and iohexol by four wetland plant species in hydroponic culture: plant uptake and microbial degradation. *Environ Sci Pollut Res* 23, 2890–2898. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5552-x>
- Zhang, Z., Zheng, Z., Cai, J., Liu, Q., Yang, J., Gong, Y., Wu, M., Shen, Q., Xu, S., 2017a. Effect of cadmium on oxidative stress and immune function of common carp (*Cyprinus carpio* L.) by transcriptome analysis. *Aquatic Toxicology* 192, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.09.022>
- Zhang, C., Feng, Y., Liu, Y., Chang, H., Li, Z., Xue, J., 2017b. Uptake and translocation of organic pollutants in plants: A review. *Journal of Integrative Agriculture* 16, 1659–1668. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(16\)61590-3](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(16)61590-3)
- Zhang, Y., Gu, A.Z., He, M., Li, D., Chen, J., 2017c. Subinhibitory Concentrations of Disinfectants Promote the Horizontal Transfer of Multidrug Resistance Genes within and across Genera. *Environ. Sci. Technol.* 51, 570–580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03132>
- Zhang, W., Zhang, D., Zagorevski, D.V., Liang, Y., 2019a. Exposure of *Juncus effusus* to seven perfluoroalkyl acids: Uptake, accumulation and phytotoxicity. *Chemosphere* 233, 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.258>
- Zhang, J., Sokolovskij, R., Chen, G., Zhu, Y., Qi, Y., Lin, X., Li, W., Zhang, G.Q., Jiang, Y.-L., Yu, H., 2019b. Impact of high temperature H₂ pre-treatment on Pt-AlGa_N/Ga_N HEMT sensor for H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* 280, 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.052>
- Zhang, H., Geng, G., Wang, J., Xin, Y., Zhang, Q., Cao, D., Ma, Y., 2019c. The remediation potential and kinetics of cadmium in the green alga *Cladophora rupestris*. *Environ Sci Pollut Res* 26, 775–783. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3661-z>
- Zhang, Z., Chen, H., Mu, X., Zhang, S., Pang, S., Ohore, O.E., 2020. Nitrate application decreased microbial biodiversity but stimulated denitrifiers in epiphytic biofilms on *Ceratophyllum demersum*. *Journal of Environmental Management* 269, 110814. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110814>
- Zhang, W., Liang, Y., 2020. Removal of eight perfluoroalkyl acids from aqueous solutions by aeration and duckweed. *Science of The Total Environment* 724, 138357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138357>
- Zhang, G., Pan, Z., Li, J., Zhou, X., Jing, P., Li, X., Chen, Y., 2021. Bioaccumulation and Ecological Risk of Perfluorinated Compounds in Aquatic Plants of Nansi Lake, China. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 30, 409–422. <https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1862756>
- Zhang, H., Zheng, Y., Wang, X.C., Wang, Y., Dzakpasu, M., 2022. Solar irradiation-induced photochemical processing of dissolved organic matter in reclaimed water. *Journal of Water Process Engineering* 46, 102544. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102544>
- Zheng, Y., Zhang, H., Niu, Z., Gong, P., 2012. Protection efficacy of national wetland reserves in China. *Chin. Sci. Bull.* 57, 1116–1134. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4942-9>
- Zhou, Q., Sun, H., Jia, L., Wu, W., Wang, J., 2022. Simultaneous biological removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent of wastewater treatment plants by advanced treatment: A review. *Chemosphere* 296, 134054. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134054>
- Zhu, G., Wang, S., Feng, X., Fan, G., Jetten, M.S.M., Yin, C., 2011. Anammox Bacterial Abundance, Biodiversity and Activity in a Constructed Wetland. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9951–9958. <https://doi.org/10.1021/es202183w>
- Zhu, X., Dao, G., Tao, Y., Zhan, X., Hu, H., 2021. A review on control of harmful algal blooms by plant-derived allelochemicals. *Journal of Hazardous Materials* 401, 123403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123403>

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

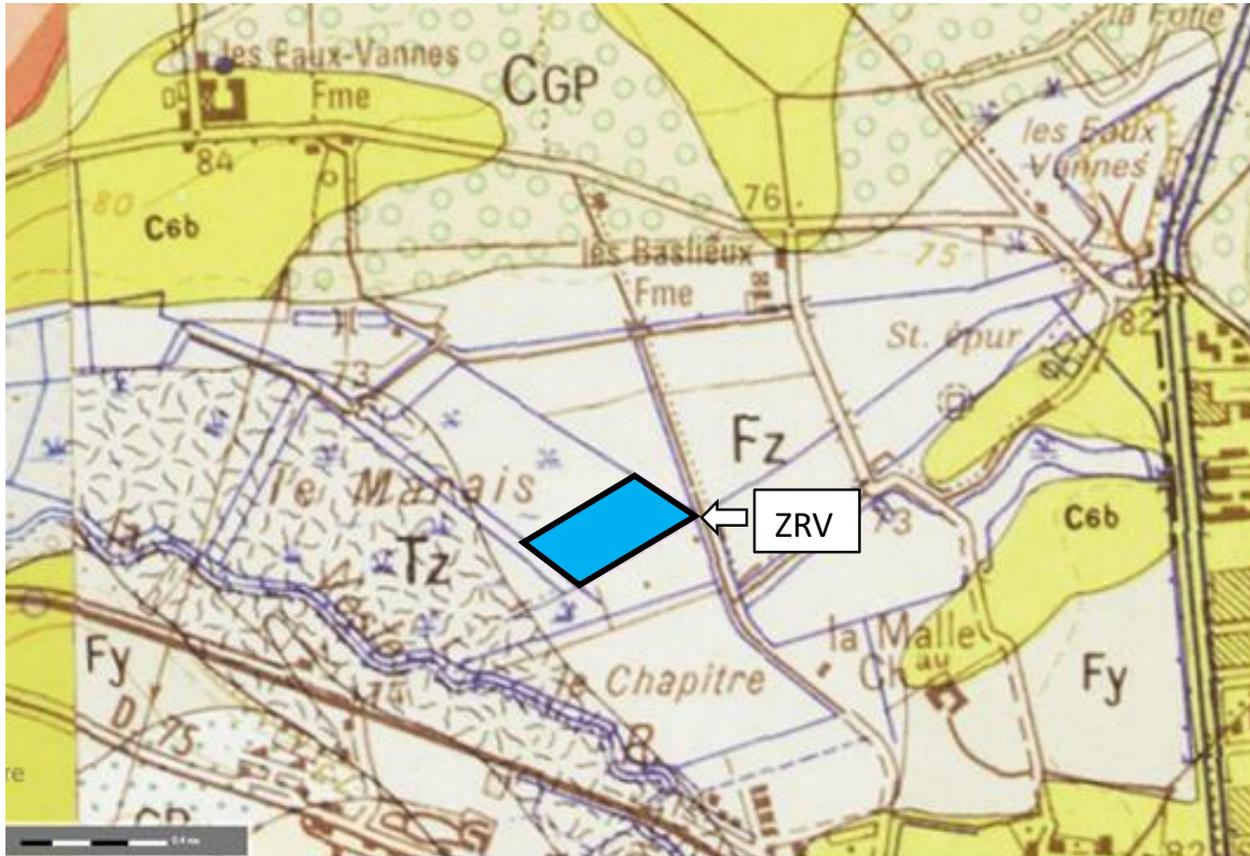
- Zhuang, H., Wu, Z., Xu, L., Leu, S.-Y., Lee, P.-H., 2020. Energy-Efficient Single-Stage Nitrite Shunt Denitrification with Saline Sewage through Concise Dissolved Oxygen (DO) Supply: Process Performance and Microbial Communities. *Microorganisms* 8, 919. <https://doi.org/10.3390/microorganisms8060919>
- Ziajahromi, S., Neale, P.A., Leusch, F.D.L., 2016. Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms. *Water Science and Technology* 74, 2253–2269. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.414>
- Ziolko, D., Martin, O.V., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2011. An Evaluation of Metal Removal During Wastewater Treatment: The Potential to Achieve More Stringent Final Effluent Standards. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41, 733–769. <https://doi.org/10.1080/10643380903140299>
- Zyadah, M.A., 2000. Toxicity and Bioaccumulation of Copper, Zinc, and Cadmium in Some Aquatic Organisms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64, 740–747. <https://doi.org/10.1007/s001280000066>

ANNEXES

Liste des annexes

Annexe 1 : Carte géologique de la zone d'étude (1/50000) et légende.....	235
Annexe 2 : Carte pédologique réalisée par l'INRA (1985) et légende.....	236
Annexe 3 : Profil pédologique n°43 réalisé par l'INRA (1985).....	237
Annexe 4 : Différents niveaux de terrassement des trois bassins (B1, B2 et B3).....	238
Annexe 5 : Végétation plantée initialement.	239
Annexe 6 : Canalisations (a) à l'entrée (b) et à la sortie de B1 pour assurer la distribution de l'eau.	240
Annexe 7: Coordonnées GPS des instruments de mesures in-situ.	241
Annexe 8 : Dates et type de prélèvements lors des campagnes.....	242
Annexe 9 : Coordonnées GPS des vingt et un prélèvements de sédiments réalisés dans le canal d'alimentation.	243
Annexe 10 : Dates des prises d'images par le drone aérien.	244
Annexe 11: Longueurs d'ondes utilisées pour l'analyse par ICP-OES.	245
Annexe 12: Limite de détection et de quantification de l'ICP-OES estimées.....	246
Annexe 13: Isotopes utilisés pour l'analyse par ICP-MS et les équations de correction appliquées..	247
Annexe 14: Limite de détection et de quantification de l'ICP-MS estimées.....	248
Annexe 15: Liste des micropolluants organiques analysés par le laboratoire Eurofins.....	249
Annexe 16 : Electrophorèse sur gel d'agarose du plasmide pNorm (3342 paires de bases (pb)) linéarisé par l'enzyme de restriction <i>BamH1</i> (marqueur de taille (MT) de 10000 pb).	251
Annexe 17: Concentration (mg.kg MS^{-1}) des éléments dans les matériaux de référence.	252
Annexe 18 : Images de certains végétaux se développant sur les berges de la ZRV.	253
Annexe 19 : Images du drone aérien pour B1, B2 et B3. A : algue, L : Lemnacée et P : <i>P. australis</i> ...	254
Annexe 20 : somme des DJ et NDVI au niveau des <i>P. australis</i> pour B2 (a) et B3 (b).	257
Annexe 21 : Valeurs des indices UV-visible (SUVA_{254} , E2/E3 et $\text{S}_{275-295}$) en sortie des bassins en fonction des saisons. Nombre de valeurs (n) : hiver (5), printemps (8), été (12) et automne (9). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour une même saison indiquent une différence significative entre les bassins ($p < 0,05$).	258
Annexe 22 : Teneurs moyennes en ETM dans les sédiments (mg.kg^{-1}) en 2019 et 2021 pour les trois bassins. Nombre de valeurs (n) : 4. Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour un même élément indiquent une différence significative entre les bassins ($p < 0,05$).	259
Annexe 23 : Extraction via la méthode QuEChERS.....	260
Annexe 24 : Mesures compensatoires.	262
Annexe 25 : Images d'oiseaux, d'insectes, d'amphibien et de mammifères sur la ZRV.	263
Annexe 26 : Familles de macroinvertébrés identifiées dans la partie amont et aval de B3 pour la détermination de l'IBGN _{eq}	265

Annexe 1 : Carte géologique de la zone d'étude (1/50000) et légende.



Terrains sédimentaires

- A** Dépôts et remblais anthropiques
- E** - Ecouls à éléments calcaires ou basaltiques
C - Colluvions principalement sableuses ou limoneuses
- CF** Remplissages des fonds de vallées sèches
- CO** Glissement marneux (coulee boueuse) en grandeur réelle
- CO** Glissement rocheux en masse
- CE** Limons et lasses (pouvant comporter des lentilles de calcaires)
- P**
 - Pyz** Calcaires de piedmont à matériel calcaire prédominant (pouvant comporter des lentilles de limons ou de lasses)
 - Pys** - de piedmont relativement récent
 - Px** - Px - de piedmonts anciens d'âge croissant
 - Pw** - de piedmonts anciens d'âge croissant
 - Pv** - piedmont ancien indifférencié
- Pb** Calcaires de piedmont à matériel basaltique
- Fz**
 - Fz** - Alluvions actuelles et récentes : sables, graviers, galets et limons
 - Fyz** - Alluvions des basses terrasses et alluvions actuelles et récentes non différenciées
 - 1 - Limite morphologique locale d'âge Fyz
 - 2 - Cône de déjection
- FyR**
- FR**
 - FyR** Alluvions anciennes du Rhône à galets de quartzite et de roches cristallines prédominantes
 - FyR** - FyR - FyR - Niveaux étagés principaux
 - FyR** - FyR - FyR - Niveaux étagés principaux
 - FyR** - FyR - FyR - Alluvions de niveau intermédiaire ou de niveau incertain
- FxD**
- FwD** Alluvions anciennes de la Drôme, à galets de calcaire prédominants
- FvD** FyD, FvD, FvD - Niveaux étagés
- Fy** Alluvions anciennes des autres vallées à éléments calcaires (Tessaron) ou basaltiques (Panté, Epineuil)
- F** - Fy - Alluvions des basses terrasses
- F** - Alluvions plus anciennes indifférenciées
- g** Oligocène indifférencié : marnes, sables et conglomérats
- h1** h1 - Bédoulien : calcaire à silex
- h2** h2 - Barrémién : calcaire
- h3** h3 - Barremo-Bédoulien : alternance de calcaires et de marnes (au Sud de Crest)
- h4** Hauterivién : alternance de calcaires et de marnes
- h5** Valanginién : marnes
- h6** Berriasién : calcaires et marnes

Terrains volcano-sédimentaires

- β** Basalte, coulées et filons
- md** Diatomites (Miocène)
- mp** Rapéites à amas de basalte de dimensions variables

1 - 20° 2 - 30° 3 -

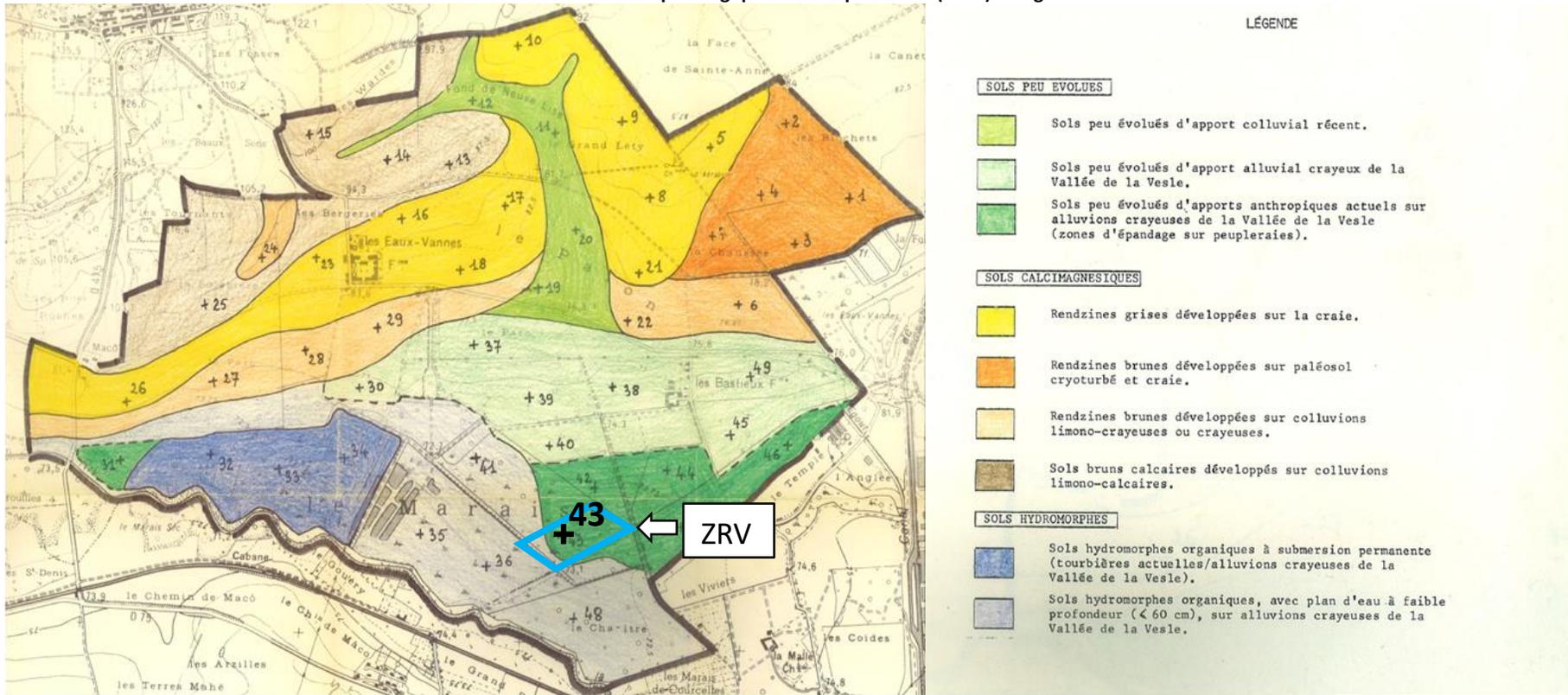
- 1 - Pente avec valeur en degrés
- 2 - Couche verticale
- 3 - Couche horizontale

30 Schistosité avec valeur en degrés

- T** Glissement fossile
- *** Observation ponctuelle ou formation ponctuelle
- traversé Ca - cassité E - éboulis (E - lasses, md - diatomite)
- ~** Niche d'attachement, fissure
- *** Affaiblissement remarquable
- ~** Rebord de terrasse alluviale formant relief malgré la couverture de bass
- ~** Anciens lits du Rhône

1 - Contour géologique
2 - Contour géologique approximatif ou masqué
3 - Contour géologique correspondant à un passage progressif
4 - Faille visible
5 - Faille masquée ou supposée

Annexe 2 : Carte pédologique réalisée par l'INRA (1985) et légende.



Annexe 3 : Profil pédologique n°43 réalisé par l'INRA (1985).

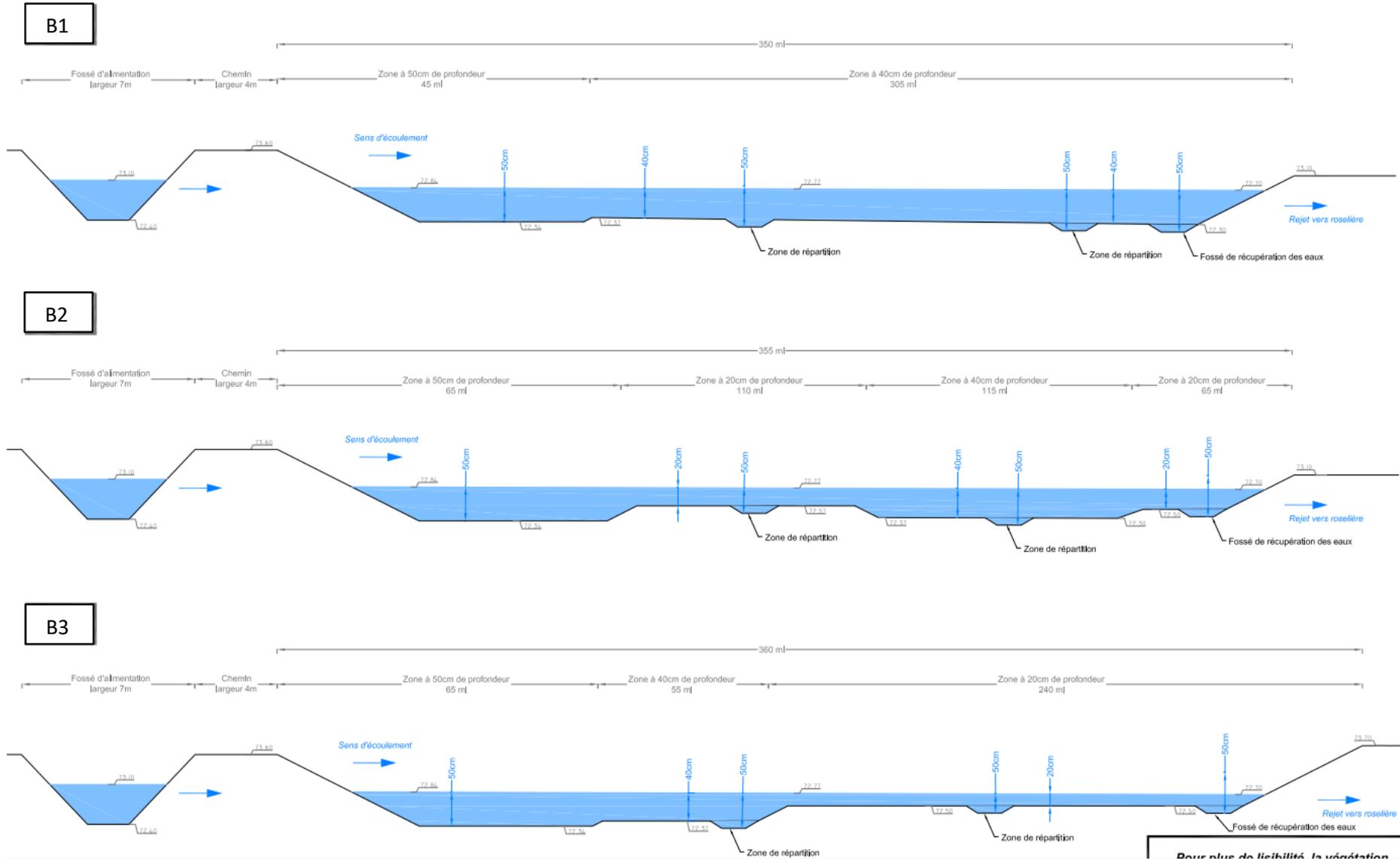
PROFIL N° 43

- Lieu-dit : le Marais
- Relief : plat
- Altitude : /3 m
- Culture : plantation de peupliers,
à plat, sans ados
- Type de sol : sol peu évolué d'apports
anthropiques actuels/allu-
vions crayeuses

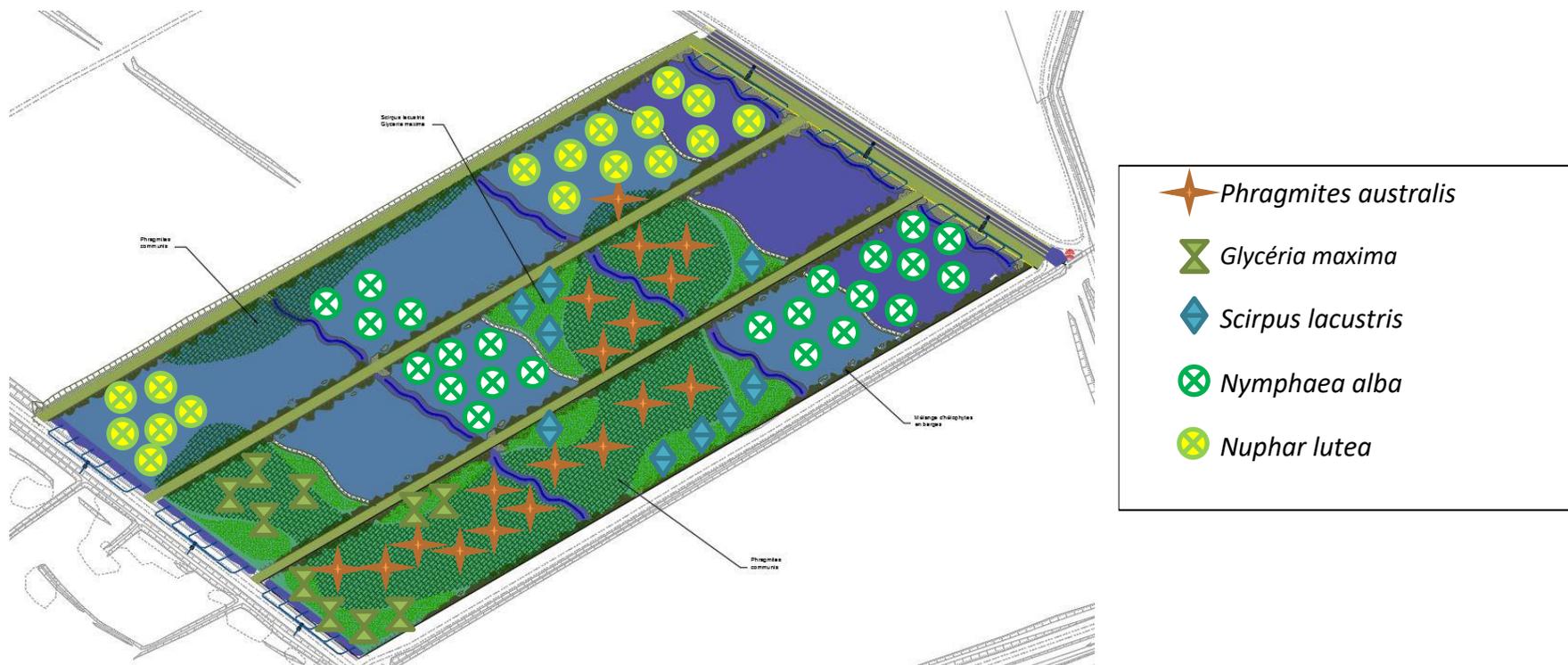
DESCRIPTION DU PROFIL

- 0-10 cm : Horizon très humifère, noirâtre ;
structure grumeleuse ; faible
cohésion.
- 10-40 cm : Horizon encore riche en humus,
brun clair ; structure grume-
leuse ; quelques taches ferru-
gineuses ; faible cohésion.
- 40-80 cm : Alluvions crayeuses blanches,
avec sables ; nombreuses taches
ferrugineuses.
- 80-120 cm : Alluvions crayeuses, avec sables
plus abondants, toujours avec
taches ferrugineuses.

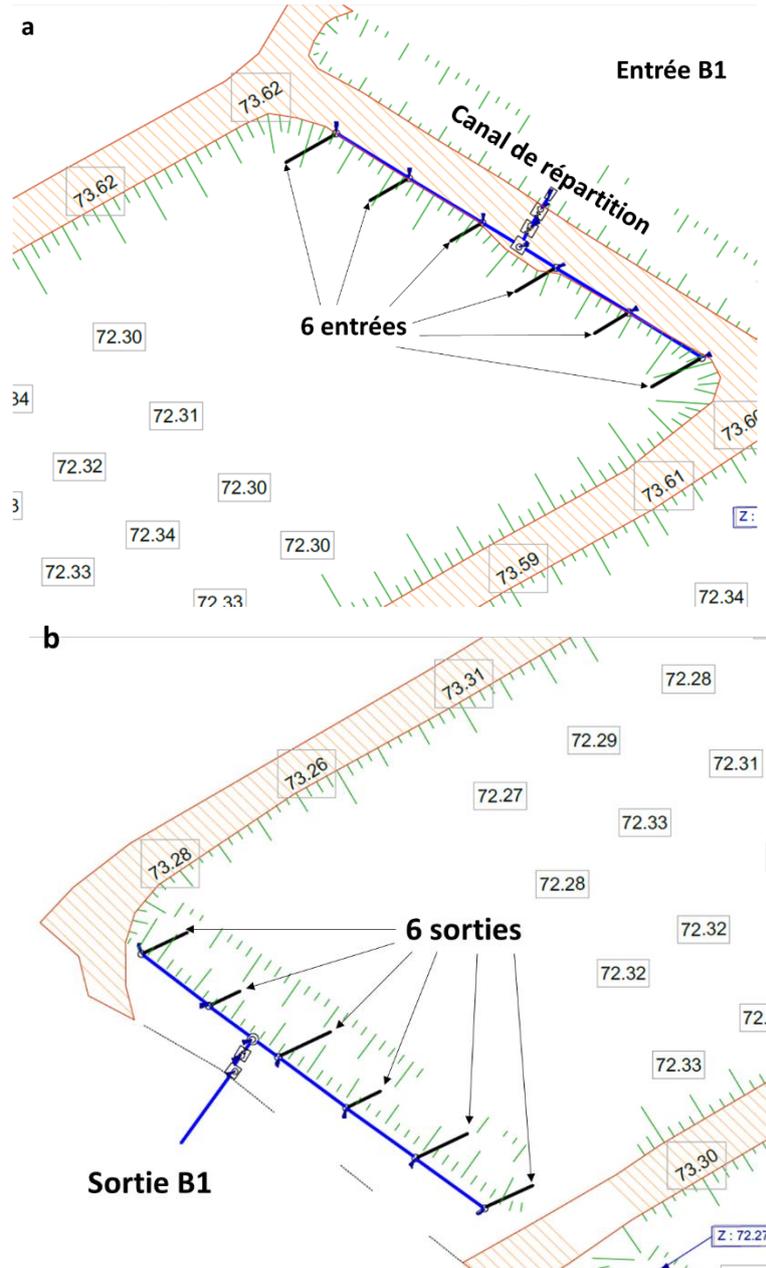
Annexe 4 : Différents niveaux de terrassement des trois bassins (B1, B2 et B3).



Annexe 5 : Végétation plantée initialement.



Annexe 6 : Canalisations (a) à l'entrée (b) et à la sortie de B1 pour assurer la distribution de l'eau.



Annexe 7: Coordonnées GPS des instruments de mesures in-situ.

Instrumentation <i>in situ</i>	Coordonnées GPS (latitude, longitude)
Station météo Watch Dog série 2700	49.2799, 3.9879
Débitmètre entrée B1	49.2776, 3.9768
Débitmètre entrée B2	49.2773, 3.9776
Débitmètre entrée B3	49.2770, 3.9783
Débitmètre sortie B1	49.2761, 3.9726
Débitmètre sortie B2	49.2757, 3.9734
Débitmètre sortie B3	49.2754, 3.9740
CTD-Diver entrée B2	49.2773, 3.9775
CTD-Diver sortie B1	49.2761, 3.9726
CTD-Diver sortie B2	49.2757, 3.9733
CTD-Diver sortie B3	49.2754, 3.9740
Sonde intensité lumineuse amont B1	49.2774, 3.9765
Sonde intensité lumineuse amont B2	49.2771, 3.9773
Sonde intensité lumineuse amont B3	49.2768, 3.9775
Sonde intensité lumineuse aval B1	49.2768, 3.9750
Sonde intensité lumineuse aval B2	49.2765, 3.9758
Sonde intensité lumineuse aval B3	49.2762, 3.9759
Sonde oxygène dissous amont B1	49.2774, 3.9765
Caméra entrée ZRV	49.2769, 3.9789
Caméra aval B1	49.2761, 3.9725

Annexe 8 : Dates et type de prélèvements lors des campagnes.

ID campagne	Date	Prélèvement
R25	12 et 13/02/2019	Eau
R26	5 et 6/03/2019	Eau et sédiment
R27	25 et 26/03/2019	Eau
R28	14 et 15/04/2019	Eau
R29	9 et 10/05/2019	Eau
R30	12 et 13/06/2019	Eau
R31	25 et 26/06/2019	Eau
R32	11 et 12/07/2019	Eau
R33	29 et 30/07/2019	Eau
R34	19 et 20/08/2019	Eau et végétaux
R35	9 et 10/09/2019	Eau
R36	10 et 11/10/2019	Eau et sédiment
R37	13 et 14/11/2019	Eau
R38	3 et 4/12/2019	Eau
R39	9 et 10/01/2020	Eau
R40	5 et 6/02/2020	Eau et sédiment
R41	4 et 5/03/2020	Eau
R42	14 et 15/05/2020	Eau et sédiment
R43	04/06/2020	Eau
R44	16 et 17/06/2020	Eau
R45	7 et 8/07/2020	Eau
R46	28 et 29/07/2020	Eau, sédiment et végétaux
R47	19 et 20/08/2020	Eau et végétaux
R48	7 et 8/09/2020	Eau et végétaux
R49	29 et 30/09/2020	Eau et sédiment
R50	19 et 20/10/2020	Eau
R51	16 et 17/11/2020	Eau
R52	10 et 11/12/2020	Eau et sédiment
R53	6 et 7/01/2021	Eau et végétaux
R54	10 et 11/02/2021	Eau et sédiment
R55	9 et 10/03/2021	Eau et sédiment
R56	6 et 7/04/2021	Eau
R57	28 et 29/04/2021	Eau et macroinvertébrés
R58	17 et 18/05/2021	Eau
R59	9 et 10/06/2021	Eau
R60	29 et 30/06/2021	Eau et végétaux
R61	21 et 22/07/2021	Eau
R62	18 et 19/08/2021	Eau, sédiment et végétaux
R63	7 et 8/09/2021	Eau
R64	29 et 29/09/2021	Eau et végétaux
R65	26 et 27/10/2021	Eau
R66	29 et 30/11/2021	Eau

Annexe 9 : Coordonnées GPS des vingt et un prélèvements de sédiments réalisés dans le canal d'alimentation.

Echantillon	Coordonnées GPS (latitude, longitude)
1	49.2771, 3.9792
2	49.2773, 3.97996
3	49.2775, 3.9805
4	49.2778, 3.9810
5	49.2780, 3.9817
6	49.2783, 3.9822
7	49.2788, 3.9828
8	49.2788, 3.9833
9	49.2791, 3.9839
10	49.2793, 3.9845
11	49.2795, 3.9851
12	49.2798, 3.9857
13	49.2801, 3.9862
14	49.2803, 3.9868
15	49.2806, 3.9873
16	49.2809, 3.9880
17	49.2811, 3.9885
18	49.2814, 3.9891
19	49.2816, 3.9896
20	49.2817, 3.9903
21	49.2818, 3.9908

Annexe 10 : Dates des prises d'images par le drone aérien.

Date
16/06/2019
10/09/2019
11/10/2019
14/11/2019
23/06/2020
31/08/2020
21/07/2021
24/09/2021
25/10/2021
23/11/2021

Annexe 11: Longueurs d'ondes utilisées pour l'analyse par ICP-OES.

Elément	Echantillon	Longueur d'onde	Visée
As	Sédiments	189,04	Axiale
		193,76	
Ca	Eau, végétaux, sédiment	393,37	Radiale
		396,85	
Cd	Sédiments	214,44	Axiale
		226,50	
Co	Sédiments	228,62	Axiale
Cr	Sédiments	267,72	Axiale
		283,56	
Cu	Sédiments	324,75	Axiale
		327,40	
Fe	Végétaux, sédiments	239,56	Axiale
		259,84	
		259,94	
K	Eau, végétaux, sédiment	766,49	Radiale
		769,90	
Mg	Eau, végétaux, sédiment	279,55	Radiale
		280,27	
		285,21	
Mn	Végétaux, sédiments	257,61	Axiale
		259,37	
		260,57	
Na	Eau, végétaux, sédiment	589,59	Radiale
		818,33	
Ni	Sédiments	216,56	Axiale
		231,60	
P	Eau, végétaux, sédiment	177,50	Axiale
		178,28	
		178,77	
Pb	Sédiments	220,35	Axiale
Zn	Sédiments	202,55	Axiale
		206,20	
		213,86	

Annexe 12: Limite de détection et de quantification de l'ICP-OES estimées.

Élément	Longueur d'onde	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
As	189,04	7	22
	193,76	6	19
Ca	393,37	4	12
	396,85	4	11
Cd	214,44	1	3
	226,50	1	3
Co	228,62	2	5
Cr	267,72	2	5
	283,56	7	26
Cu	324,75	4	12
	327,40	2	6
Fe	239,56	15	40
	259,84	15	42
	259,94	15	41
K	766,49	82	279
	769,90	155	512
Mg	279,55	9	24
	280,27	8	26
	285,21	9	25
Mn	257,61	2	5
	259,37	2	5
	260,57	2	5
Na	589,59	133	543
	818,33	11	42
Ni	216,56	2	4
	231,60	2	4
P	177,50	34	90
	178,28	37	100
	178,77	35	91
Pb	220,35	2	7
Zn	202,55	11	32
	206,20	11	33
	213,86	11	32

Annexe 13: Isotopes utilisés pour l'analyse par ICP-MS et les équations de correction appliquées.

Elément	Echantillon	Isotope	Equation de correction
As	eau, végétaux	75	
Ba	eau	137	
Ce	eau	140	
Cd	eau, végétaux	111	
Co	eau, végétaux	59	
Cr	eau, végétaux	52 53	
Cu	eau, végétaux	63 65	
Dy	eau	161 163	
Er	eau	166	
Eu	eau	151 153	Eu151 - (Ba137 x 0,0078)
Fe	eau	57	
Gd	eau	157 158	- 0,004016 x Dy163
Ho	eau	165	
La	eau	139	
Lu	eau	175	
Mn	eau	55	
Nd	eau	146	
Ni	eau, végétaux	60 62	
Pb	eau, végétaux	206 207 208	1 x Pb206 + 1 x Pb207
Pr	eau	141	
Sm	eau	147 152	- 0,012780 x Gd157
Tb	eau	159	
Tm	eau	169	
Yb	eau	172	
Zn	eau, végétaux	66 68	

Annexe 14: Limite de détection et de quantification de l'ICP-MS estimées.

Elément	Isotope	LD (ng.L ⁻¹)	LQ (ng.L ⁻¹)
As	75	3	9
Ba	137	21	70
Ce	140	0,3	0,8
Cd	111	4	12
Co	59	5	17
Cr	52	6	22
	53	11	36
Cu	63	15	76
	65	18	78
Dy	161	0,2	0,4
	163	0,2	0,6
Er	166	0,1	0,4
Eu	151	0,2	0,5
	153	0,2	0,5
Fe	57	365	965
Gd	157	0,2	0,4
	158	0,2	0,5
Ho	165	0,2	0,5
La	139	0,2	0,6
Lu	175	0,2	0,5
Mn	55	19	62
Nd	146	0,3	0,8
Ni	60	34	113
	62	35	118
Pb	208	13	44
Pr	141	0,2	0,5
Sm	147	0,2	0,6
	152	0,2	0,6
Tb	159	0,2	0,5
Tm	169	0,2	0,5
Yb	172	0,2	0,6
Zn	66	144	480
	68	133	443

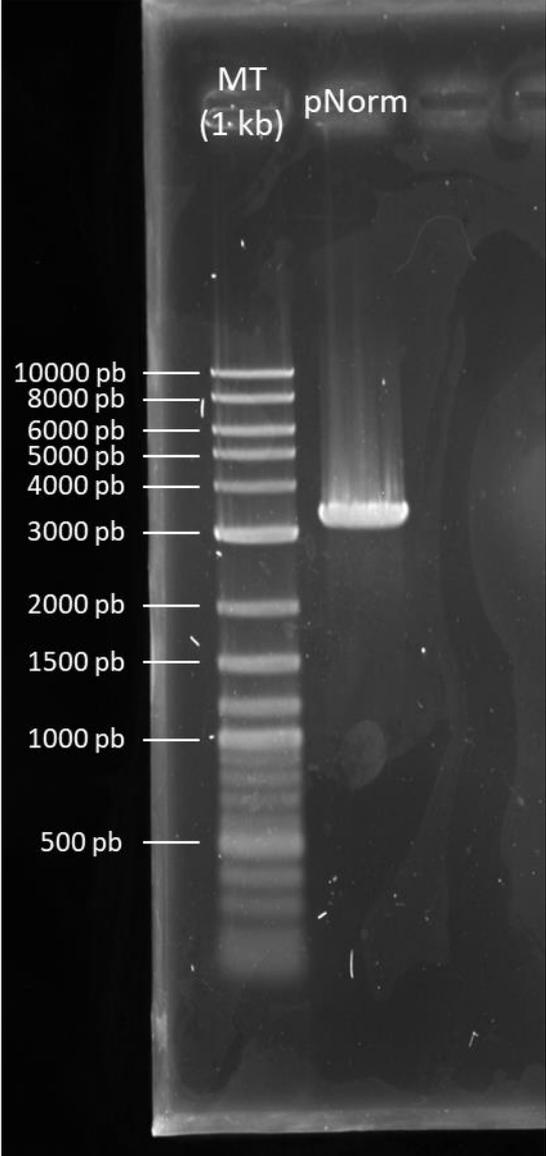
Annexe 15: Liste des micropolluants organiques analysés par le laboratoire Eurofins.

Composés	N° CAS	LQ (ng.L ⁻¹)
Phtalates :		
Diéthylhexylphtalate (DEHP)	117-81-7	0,1
Produits de dégradation :		
Acide aminométhylphosphonique (AMPA)	1066-51-9	0,02
Composés perfluorés :		
Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)	45298-90-6	0,0002
Nonylphénol :		
4-Nonylphénol	84852-15-3	0,02
Produits pharmaceutiques :		
4-Aminophénazone	58-15-1	0,1
Aténolol (β-Adrénérgiques)	29122-68-7	0,1
Atorvastatine	134523-00-5	0,1
Benzocaïne	94-09-7	0,1
Bézafibrate	41859-67-0	0,1
Carbadox	6804-07-5	0,1
Carbamazépine	298-46-4	0,1
Chloramphénicol	56-75-7	0,1
Clarithromycine	81103-11-9	0,1
Clindamycine	18323-44-9	0,1
Cloxacilline	61-72-3	0,1
Clozapine	5786-21-0	0,1
Cortisone	53-06-5	0,1
Cyclophosphamide	50-18-0	0,1
Dapsone	80-08-0	0,1
Dexaméthasone	50-02-2	0,1
Diazépam	439-14-5	0,1
Diclofénac	15307-86-5	0,1
Dicloxacilline	343-55-5	0,1
Diméridazole	551-92-8	0,1
Dipyridamole	58-32-2	0,1
Erythromycine	114-07-8	0,1
Fénofibrate	49562-28-9	0,1
Fénotérol	13392-18-2	0,1
Florphénicol	76639-94-6	0,1
Fluoxétine	54910-89-3	0,1
Furazolidone	67-45-8	0,1
Gabapentine	60142-96-3	0,1
Ifosfamide	3778-73-2	0,1
Indométhacine	53-86-1	0,1
Irbésartan	138402-11-6	0,1
Kétoprofène	22071-15-4	0,1
Lidocaïne	137-58-6	0,1
Lincomycine	154-21-2	0,1
Mébendazole	31431-39-7	0,1
Metformine	657-24-9	0,1

ANNEXES

Métoprolol	37350-58-6	0,1
Métronidazole	4812-40-2	0,1
Nafcilline	147-52-4	0,1
Naproxène	22204-53-1	0,1
Oléandomycine	3922-90-5	0,1
Oxacilline	66-79-5	0,1
Oxazépam	604-75-1	0,1
Paracétamol	103-90-2	0,1
Pentoxyfylline	6493-05-6	0,1
Phénazone	60-80-0	0,1
Pipampérone	1893-33-0	0,1
Primidone	125-33-7	0,1
Progestérone	57-83-0	0,1
Propranolol	525-66-6	0,1
Quétiapine	111974-69-7	0,1
Ronidazole	7681-76-7	0,1
Roxithromycine	80214-83-1	0,1
Salbutamol	18559-94-9	0,1
Sotalol (β -Adrénérgiques)	3930-20-9	0,1
Sulfachloropyridazine	80-32-0	0,1
Sulfadiazine	68-35-9	0,1
Sulfadiméthoxine	122-11-2	0,1
Sulfadimidine	57-68-1	0,1
Sulfamérazine	127-79-7	0,1
Sulfaméthoxazole	723-46-6	0,1
Sulfaquinoxaline	59-40-5	0,5
Tamoxifène	10540-29-1	0,1
Terbutaline	23031-25-6	0,1
Tiamuline	55297-95-5	0,1
Tramadol	27203-92-5	0,1
Triclocarban	101-20-2	0,1
Triméthoprime	738-70-5	0,1
Tylosine	1401-69-0	0,1
Warfarine (Coumafène)	81-81-2	0,1

Annexe 16 : Electrophorèse sur gel d'agarose du plasmide pNorm (3342 paires de bases (pb)) linéarisé par l'enzyme de restriction *Bam*H1 (marqueur de taille (MT) de 10000 pb).



Annexe 17 : Concentration (mg.kg MS⁻¹) des éléments dans les matériaux de référence.

1575a Pine Needles

Élément	Concentration donnée (mg.kg MS ⁻¹)	Concentration mesurée (mg.kg MS ⁻¹) (n = 3)
As	0,039±0,002	0,015±0,000
Ca	2500±100	2672±176
Cd	0,233±0,004	0,211±0,015
Co	0,061±0,002	0,060±0,005
Cu	2,8±0,2	3,0±0,3
Fe	46±2	46±5
K	4170±70	4351±1642
Mg	1060±17	980±56
Mn	488±12	505±38
Na	63±1	823±436
Ni	1,5±0,1	1,5±0,1
P	1070±80	1147±20
Pb	0,167±0,015	0,131±0,011
Zn	38±2	41±2

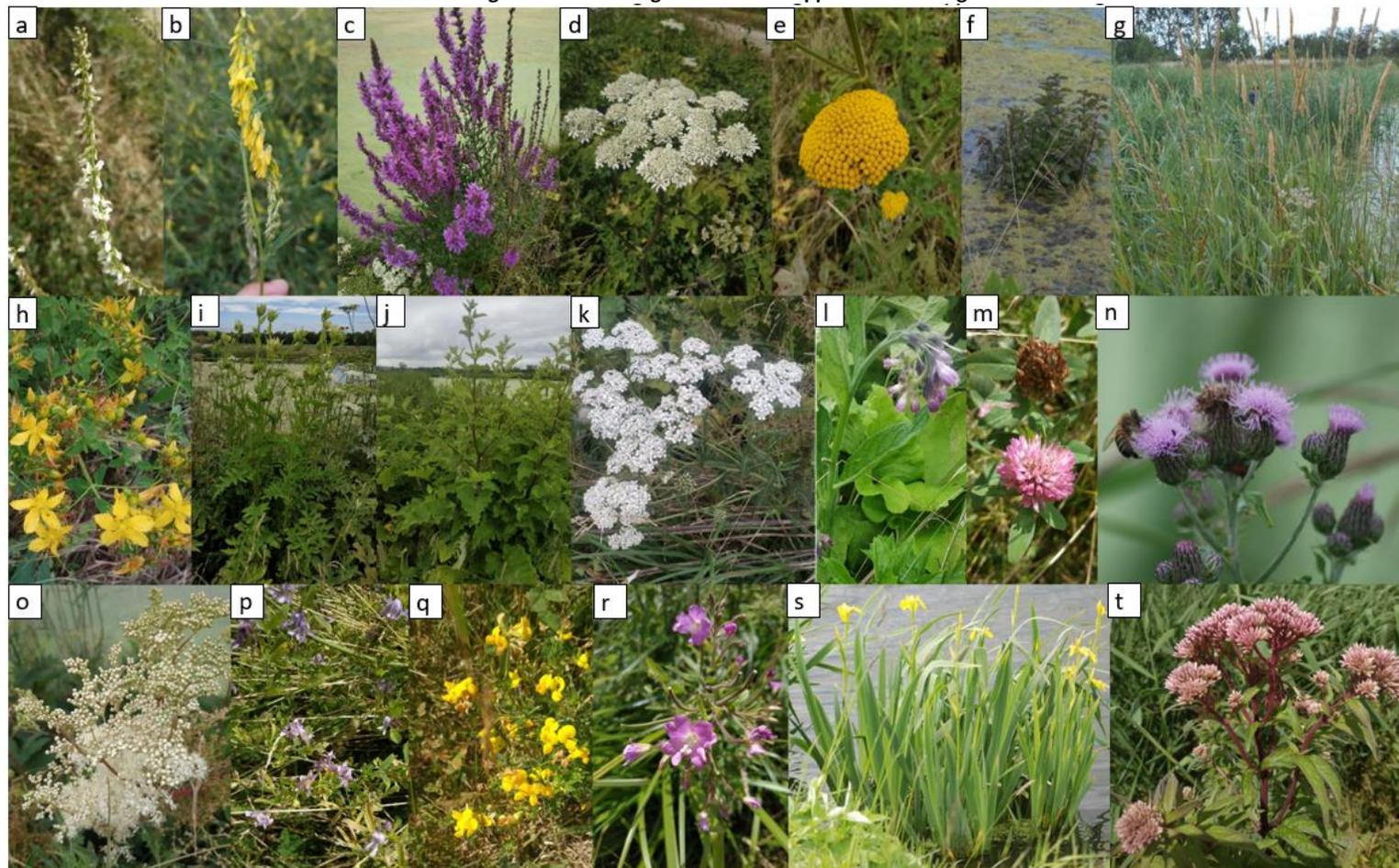
DC73348 Bush Branches and Leaves

Élément	Concentration donnée (mg.kg MS ⁻¹)	Concentration mesurée (mg.kg MS ⁻¹) (n = 3)
As	0,95±0,12	0,79±0,07
Ca	22000±130	19364±1477
Cd	0,14±0,06	0,20±0,01
Co	0,39±0,05	0,40±0,01
Cr	2,3±0,3	2,1±0,1
Cu	5,2±0,5	4,4±0,05
Fe	1020±67	942±23
K	8500±50	7749±143
Mg	2870±18	2632±137
Mn	58±6	69±2
Na	11000±100	10104±563
Ni	1,7±0,4	1,6±0,0
P	830±40	998±40
Pb	7,1±1,1	6,6±0,2
Zn	20,6±2,2	22±0,4

Freshwater sediment 3

Élément	Concentration (mg.kg MS ⁻¹)	Concentration mesurée (mg.kg MS ⁻¹) (n = 3)
As	7,76±2,02	6,6±0,37
Ca	22600±2450	24160±147
Cd	0,470±0,35	0,380±0,040
Co	5,96±1,12	6,40±0,33
Cu	15,5±1,67	13,9±0,6
Fe	16800±2380	20487±1919
K	1960±647	8967±252
Mg	13200±1530	14401±131
Mn	180±16,8	203±6
Na	292±72,3	1201±1193
Ni	16,7±2,29	18,1±0,9
Pb	14,1±3,02	13,8±0,7
Zn	69,7±9,64	76,5±3

Annexe 18 : Images de certains végétaux se développant sur les berges de la ZRV.

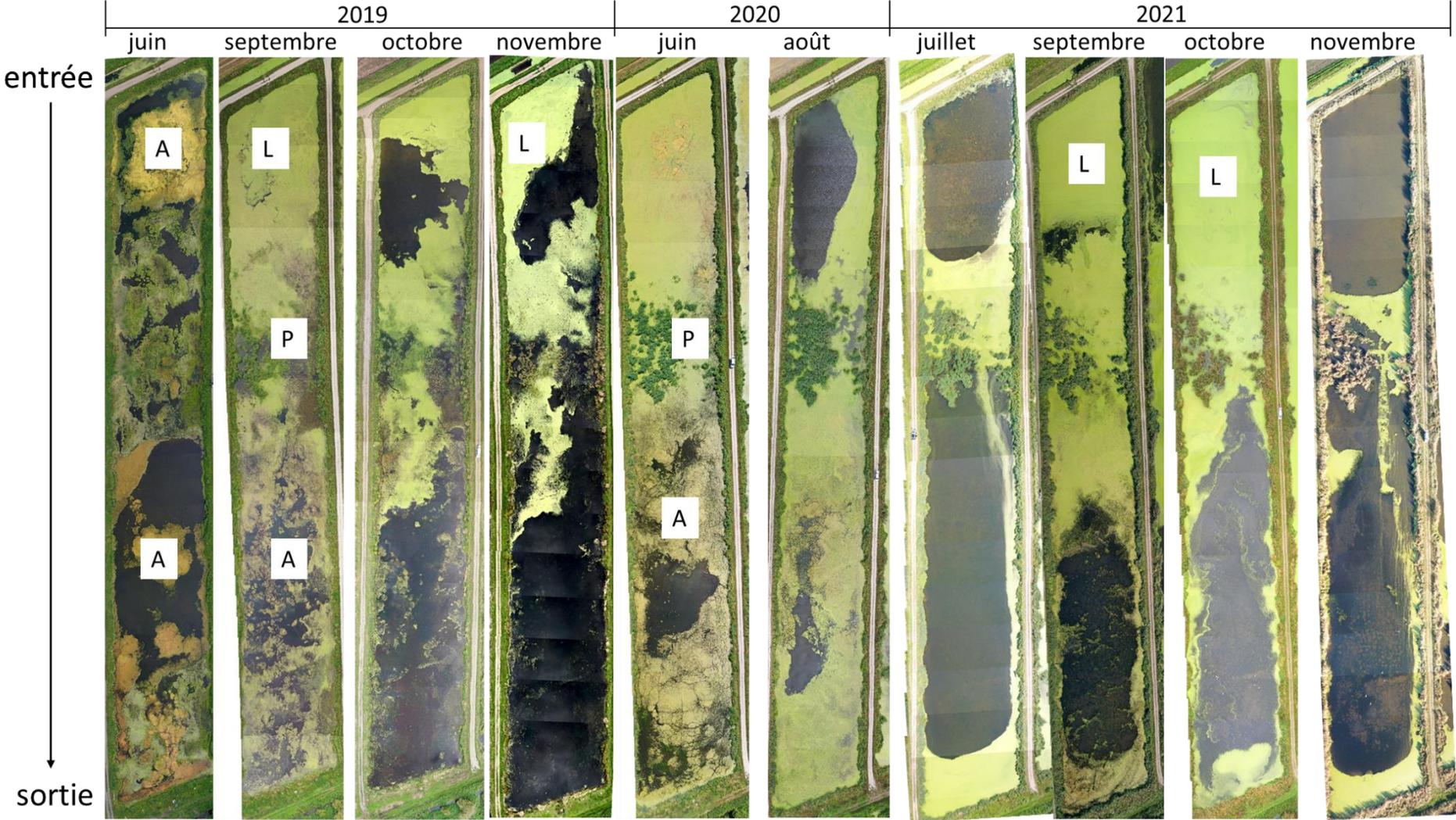


a : mélilot blanc ; b : mélilot jaune ; c : salicaire commune ; d : berce commune ; e : achillée à feuilles de fougère ; f : menthe aquatique ; g : laîche ; h : millepertuis tacheté ; i : cirse maraîcher ; j : bardane ; k : achillée millefeuille ; l : consoude ; m : trèfle des prés ; n : cirse des champs ; o : reine-des-prés ; p : luzerne cultivée ; q : lotier corniculé ; r : épilobe hirsute ; s : iris des marais ; t : eupatoire à feuilles de chanvre

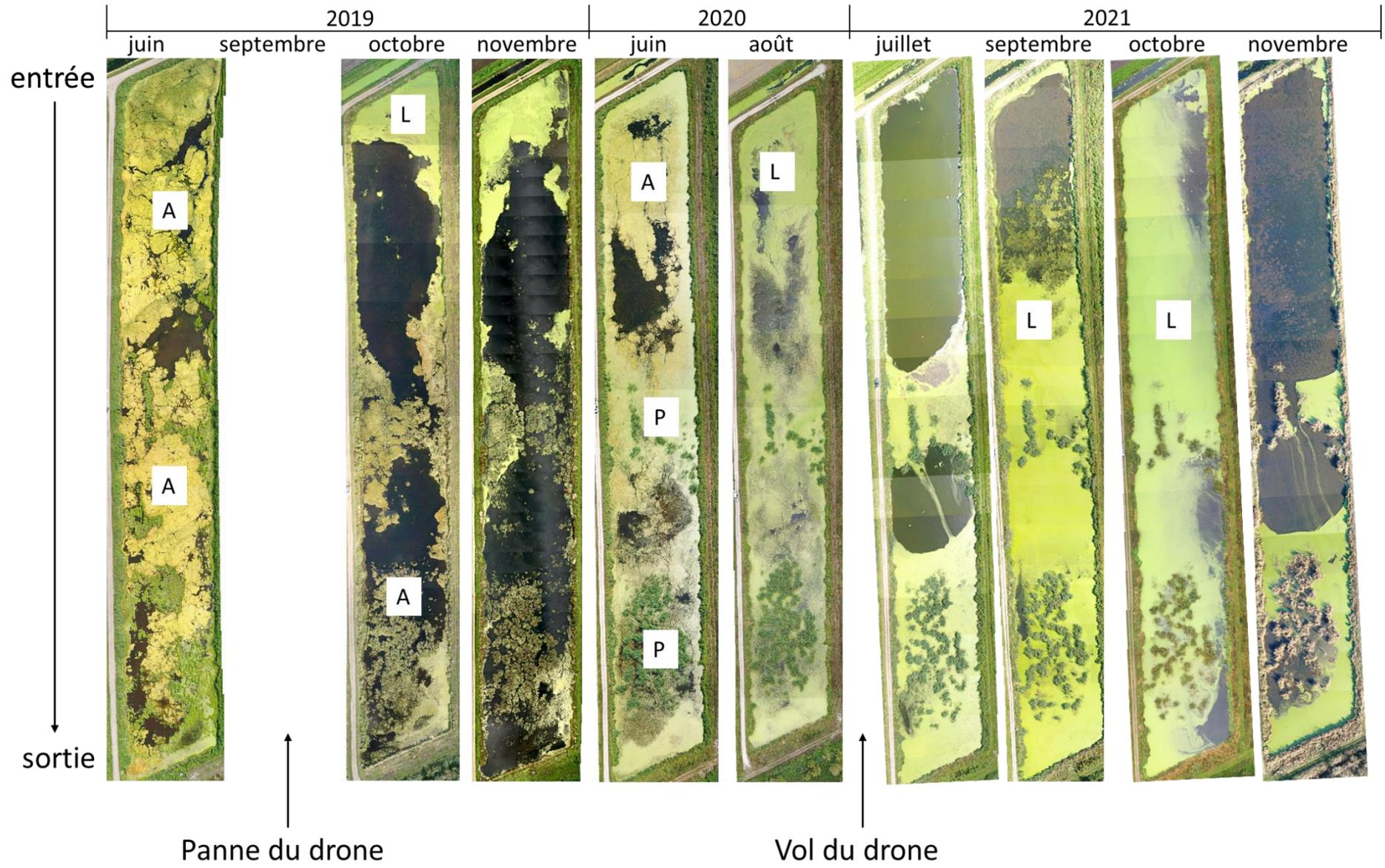
Annexe 19 : Images du drone aérien pour B1, B2 et B3. A : algue, L : Lemnacée et P : *P. australis*.

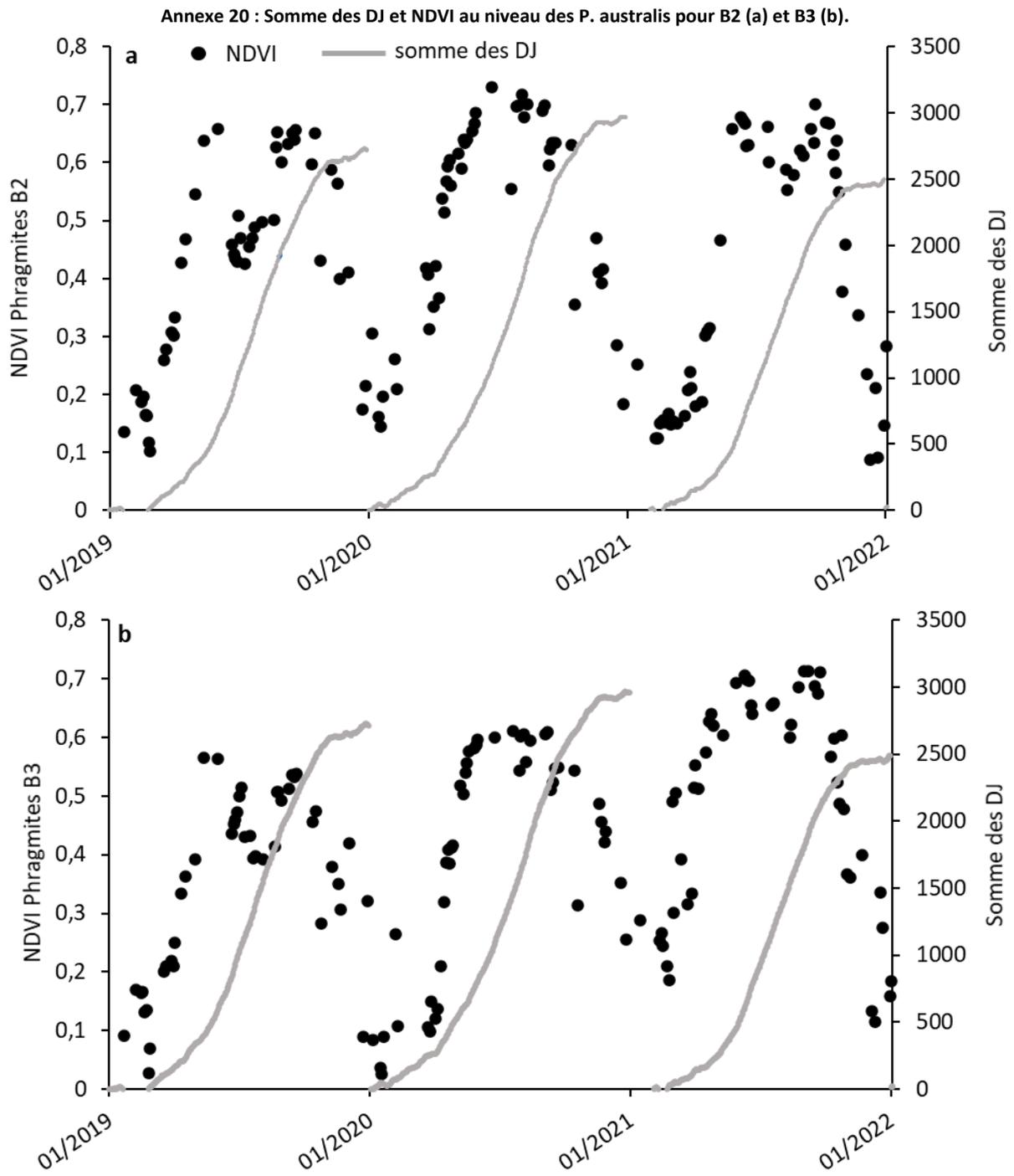


B2



B3





Annexe 21 : Valeurs des indices UV-visible ($SUVA_{254}$, E2/E3 et $S_{275-295}$) en sortie des bassins en fonction des saisons. Nombre de valeurs (n) : hiver (5), printemps (8), été (12) et automne (9). Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour une même colonne indiquent une différence significative ($p < 0,05$).

$SUVA_{254}$	B1S	B2S	B3S
Hiver	2,3±0,3 ^a	2,3±0,4 ^a	2,3±0,4 ^a
Printemps	2,6±1,1 ^a	2,5±1,0 ^a	2,5±1,0 ^a
Eté	2,4±0,9 ^a	2,6±0,7 ^a	2,3±0,7 ^a
Automne	2,3±0,3 ^a	2,2±0,4 ^a	2,2±0,4 ^a

E2/E3	B1S	B2S	B3S
Hiver	6,1±1,3 ^a	5,9±1,3 ^a	5,6±1,5 ^a
Printemps	5,2±1,2 ^a	5,4±1,1 ^a	5,2±1,1 ^a
Eté	5,3±0,8 ^a	4,9±0,4 ^a	5,0±0,4 ^a
Automne	5,9±1,7 ^a	5,8±1,3 ^a	5,8±1,3 ^a

$S_{275-295}$	B1S	B2S	B3S
Hiver	0,016±0,002 ^a	0,017±0,002 ^a	0,016±0,002 ^a
Printemps	0,016±0,002 ^a	0,016±0,002 ^a	0,016±0,002 ^a
Eté	0,016±0,001 ^a	0,015±0,001 ^a	0,015±0,001 ^a
Automne	0,016±0,001 ^a	0,016±0,002 ^a	0,016±0,001 ^a

Annexe 22 : Teneurs moyennes en ETM dans les sédiments (mg.kg⁻¹) en 2019 et 2021 pour les trois bassins. Nombre de valeurs (n) : 4. Les valeurs avec des lettres en exposant différentes pour un même élément indiquent une différence significative entre les bassins (p < 0,05).

	B1	B2	B3
As (2019)	20±3 ^a	18±3 ^a	23±9 ^a
As (2021)	26±6 ^a	14±4 ^a	16±4 ^a
Cd (2019)	4±1 ^a	4±1 ^a	3±1 ^a
Cd (2021)	5±2 ^a	4±1 ^a	4±1 ^a
Co (2019)	8±1 ^a	7±1 ^a	7±2 ^a
Co (2021)	8±1 ^a	6±1 ^a	7±2 ^a
Cr (2019)	129±8 ^a	157±82 ^a	102±48 ^a
Cr (2021)	158±45 ^a	111±16 ^a	127±47 ^a
Cu (2019)	109±11 ^a	128±13 ^a	124±64 ^a
Cu (2021)	148±27 ^a	116±15 ^a	124±42 ^a
Fe (2019)	10143±655 ^a	9265±1774 ^a	11914±2186 ^a
Fe (2021)	11257±1668 ^a	9106±1668 ^a	10666±1134 ^a
Mn (2019)	154±8 ^a	161±32 ^a	205±23 ^a
Mn (2021)	141±12 ^a	125±14 ^a	148±15 ^a
Ni (2019)	70±8 ^a	65±24 ^a	51±12 ^a
Ni (2021)	83±24 ^a	64±11 ^a	71±20 ^a
Pb (2019)	183±30 ^a	194±68 ^a	276±188 ^a
Pb (2021)	272±61 ^a	186±29 ^a	199±97 ^a
Zn (2019)	796±86 ^a	721±315 ^a	773±552 ^a
Zn (2021)	1081±274 ^a	748±127 ^a	762±265 ^a

Annexe 23 : Extraction via la méthode QuEChERS.

L'extraction des produits pharmaceutiques dans les sédiments et les végétaux lyophilisés et broyés a été réalisée à l'aide de la méthode QuEChERS (Quick Easy Cheap Efficient Rugged and Safe) par Elsa Salles (Stage de master 2). Cette méthode a été élaborée par Anastassiades *et al.* (2003) pour extraire les pesticides des aliments et a depuis été adaptée pour extraire d'autres polluants organiques comme les produits pharmaceutiques et les HAP (Kim *et al.*, 2019 ; Nannou *et al.*, 2019). Elle tend à remplacer les méthodes classiques d'extraction car elle présente de nombreux avantages :

- le solvant d'extraction utilisé est l'acétonitrile donc les échantillons peuvent être injectés simultanément en chromatographie gazeuse et en chromatographie liquide,
- le protocole peut facilement être modifié et ses étapes sont toutes relativement simples,
- le temps et le coût des extractions sont réduits par rapport aux autres méthodes.

Comme une extraction liquide-liquide classique, la méthode QuEChERS repose sur la différence d'affinité de la molécule d'intérêt entre deux phases liquides, la phase aqueuse (eau) et la phase organique (acétonitrile), devenues non miscibles après ajout de sels (ce phénomène est appelé « salting-out ») (sulfate de magnésium et chlorure de sodium). Après agitation et centrifugation, la phase organique est récupérée pour réaliser une phase de « clean up » par dSPE (dispersive solid phase extraction). Lors de cette phase, un ou plusieurs sorbants sont ajoutés comme par exemple le PSA (primary second amine) pour purifier l'extrait en retenant les sucres, les lipides et les protéines coextraits ou le GCB (graphitized carbon black) pour éliminer la chlorophylle. Ceci est la description de la méthode originale initialement développée par Anastassiades *et al.* (2003). En se basant sur cette méthode, deux nouvelles versions ont ensuite été créées :

- la méthode CEN adoptée par le comité européen de normalisation (CEN) en 2008 sous le nom de EN 15662:2008,
- la méthode AOAC (association of official analytical chemist) mise au point par Lehotay (2007).

Ces méthodes utilisent des tampons lors de l'extraction dans le but de contrôler le pH pour optimiser l'extraction des composés sensibles aux variations de pH, le citrate pour la méthode CEN et l'acétate pour la méthode AOAC.

Les études sur l'extraction des produits pharmaceutiques avec la méthode QuEChERS étant encore peu nombreuses, les trois méthodes ont été utilisées pour comparer leur efficacité. Pour la phase de clean up, 50 mg de PSA ont été utilisés pour les sédiments et différentes proportions de sorbants (PSA et GCB) ont été testés pour les végétaux car le GCB est connu pour adsorber la chlorophylle mais aussi les molécules planes (Kim *et al.*, 2019). Un standard interne marqué au

deutérium, la metformin-(diméthyl-d6) hydrochloride (Sigma Aldrich), de concentration connue a été injecté lors de l'extraction pour déterminer l'efficacité de l'extraction en calculant un taux de recouvrement. Des blancs ont été préparés dans les mêmes conditions mais sans ajout d'échantillon.

Après la phase de « clean up », la phase organique est récupérée pour être analysée par HPLC MS/MS. L'HPLC permet de séparer les molécules avec une phase stationnaire et une phase mobile (gradient d'acétonitrile). La séparation est réalisée en fonction de l'affinité de la molécule pour la phase stationnaire ou la phase mobile. Une fois les molécules séparées, elles sont ionisées par un électronébulliseur (ESI) puis injectées dans le spectromètre de masse. L'ionisation passe par trois étapes, (i) la formation de gouttelettes sous l'action d'un champ électrique à haute tension (ii), leur désolvatation à l'aide d'un gaz (comme l'azote) ce qui diminue leur diamètre. Lorsqu'il atteint la limite de Rayleigh, la force de répulsion de Coulomb entre les charges est suffisante pour contrebalancer la tension superficielle de la gouttelette qui se fissionne pour donner des gouttelettes chargées. Ce processus se répète jusqu'à obtenir un ion parent par gouttelette, (iii) les ions sous forme de gouttelettes liquides se transforment en ions en phase gazeuse et sont dirigées vers le spectromètre de masse. Le type de spectrométrie de masse en tandem utilisée pour ces analyses est un triple quadripôle (QqQ). Le premier quadripôle permet de trier les ions parents en fonction de leur m/z (comme pour le quadripôle de l'ICP MS). La deuxième cellule du quadripôle est la chambre de collision. Cette chambre est traversée par un gaz inerte (argon). Les ions parents vont entrer en collision avec le gaz et seront alors fragmentés (ions fils). La troisième cellule est un deuxième quadripôle, agissant de la même manière que le premier. Un détecteur à la sortie du dernier quadripôle permet d'obtenir des spectres de masse.

La mise en place de la méthode pour l'analyse des micropolluants dans les extraits via l'HPLC MS/MS est toujours en cours.

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int* 86, 412–431.

Kim, L., Lee, D., Cho, H.-K., Choi, S.-D., 2019. Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 22, e00063. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00063>

Nannou, C., Ofrydopoulou, A., Heath, D., Heath, E., Lambropoulou, D., 2019. QuEChERS—A Green Alternative Approach for the Determination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Environmental and Food Samples, in: Płotka-Wasyłka, J., Namieśnik, J. (Eds.), *Green Analytical Chemistry, Green Chemistry and Sustainable Technology*. Springer Singapore, Singapore, pp. 395–430. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9105-7_14

Annexe 24 : Mesures compensatoires.

Commune	N° de parcelle	Surface (ha)	Essence	Densité	Date des travaux
Auménancourt	A343, B115, B116, B117, B119, B120, B121, B122, B123, ZB21	5,28	Noyer, noir, Saulle blanc, Saulle cendré, Erable plane, Aulne glutineux,	556 plants par hectare	Hiver 2019
Bourgogne	ZH6	4,01	Merisier, Noisetier, Tilleul à petites feuilles, Erable sycomore, Erable champêtre		
Reims	DX192, DX191, DX189	1,49	Erable plane, Aulne glutineux, Charmes, Merisier, Tilleul à petites feuilles, Erable champêtre, Saulle blanc, Saulle vanniers Saules pourpres	2174 plants par hectare	Automne 2016

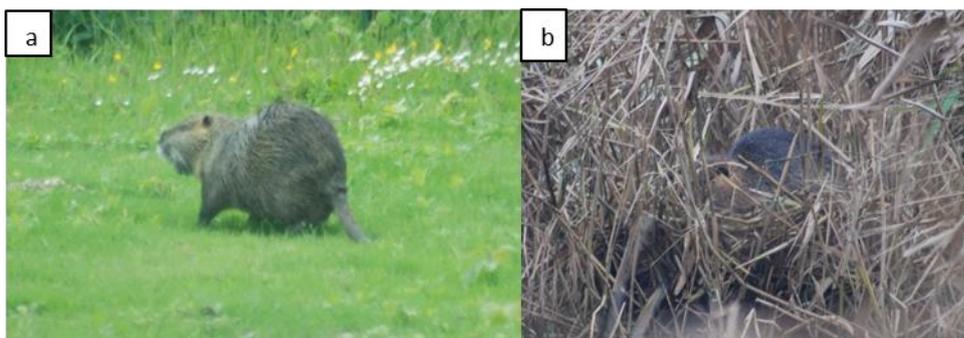
Annexe 25 : Images d'oiseaux, d'insectes, d'amphibien et de mammifères sur la ZRV.

Oiseaux



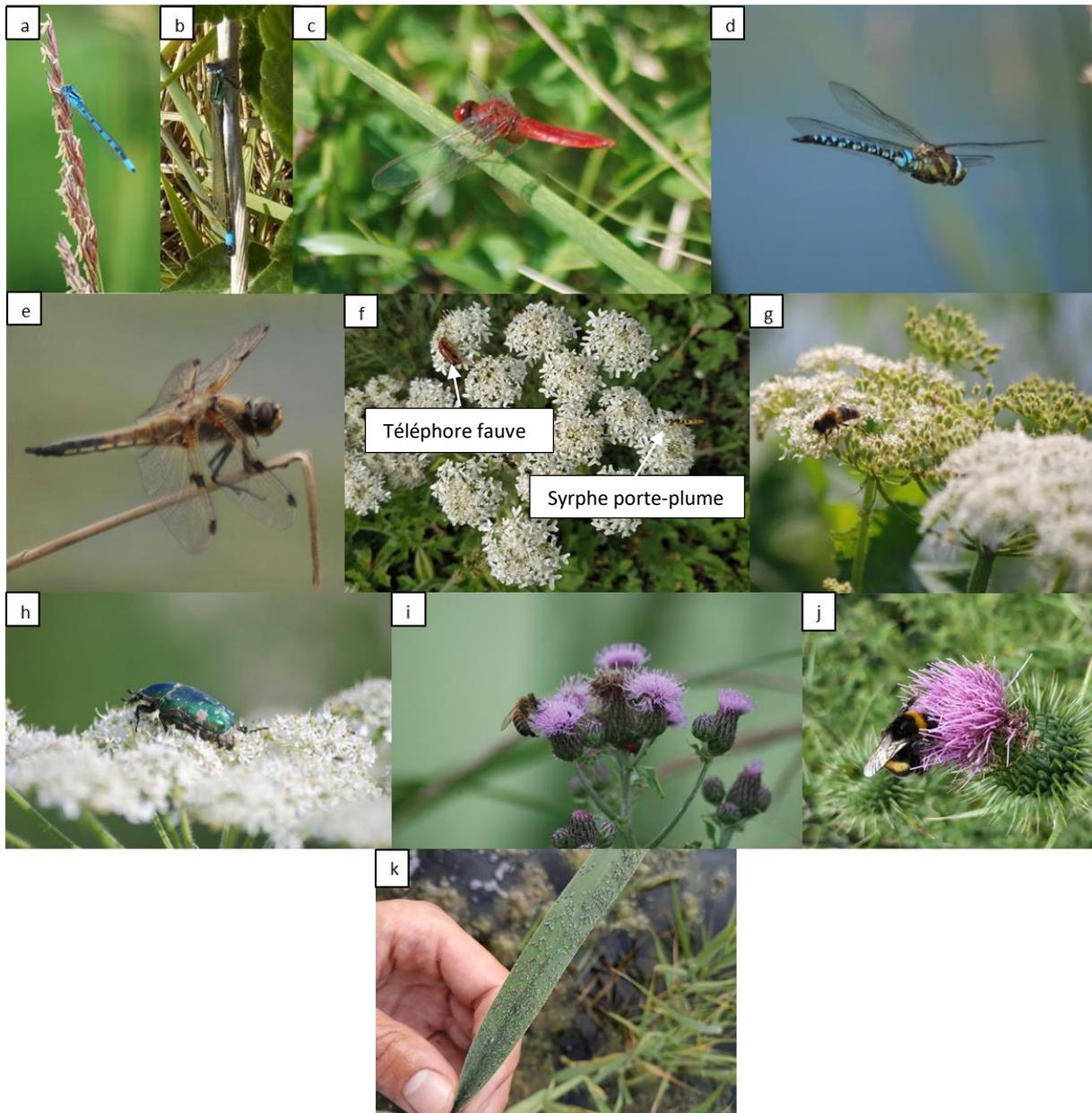
(a) : cygne tuberculé ; (b) : foulques macroules ; (c) : couple de canards colverts ; (d) : chevalier guignette ; (e) : mouettes rieuses ; (f) : canard à collier noir (femelle) ; (g) : héron cendré ; (h) : espèce indéterminée (rousserolle effarvate ?)

Mammifères



(a) : ragondin ; (b) : rat musqué sur sa hutte

Insectes



(a) : agrion mignon ; (b) : agrion mignon ; (c) : crocothémis écarlate ; (d) : aeschne mixte ; (e) : libellule à quatre taches ; (f) : téléphore fauve et syrphe porte-plume ; (g) : éristale gluante ; (h) : cétoine dorée ; (i) : abeille domestique ; (j) : bourdon terrestre ; (k) : puceron farineux du prunier

Amphibiens (« Grenouille vertes »)



Annexe 26 : Familles de macroinvertébrés identifiées dans la partie amont et aval de B3 pour la détermination de l'IBGN_{eq.}
AMONT B3

Phylum	Famille	GFI	Habitat								Total
			Végétaux	Végétaux	Algues	Algues	Surface naturelles	Sédiments fins organiques	Sédiments fins organiques	Sédiments fins organiques	
Mollusques	<i>Physidae</i>	2	43	1	30	17		64	11	40	206
	<i>Lymnaeidae</i>		58	8	40	26	4	22	15	24	197
	<i>Planorbidae</i>		5		3	2		6	4	2	22
	<i>Bithyniidae</i>										
	<i>Hydrobiidae</i>							1			1
	<i>Valvatidae</i>										
Annélides	<i>Annélides</i>	1	14	12	22	27	3	45	79	55	257
	<i>oligochètes</i>										
Achètes ou Hirudinées	<i>Glossiphoniidae</i>	1		3							3
Crustacés	<i>Gammaridae</i>	2	16	41	31	9	2	1	9	1	110
	<i>Asellidae</i>	1	108	87	140	116	50	3	28	35	597
Hétéroptères	<i>Pleidae</i>		4		1		5		2		12
	<i>Corixidae</i>		3			1					4
Diptères	<i>Chironomidae</i>	1	11	8	17	3	5	7	35	3	89
	<i>Empididae</i>						1				1
	<i>Tipulidae</i>										
	<i>Stratiomidae</i>			1	2		1				4
Coléoptères	<i>Curculionidae</i>			1							1
	<i>Dystiscidae</i>						1				1
	<i>Halplidae</i>										
	<i>Hydrophilidae</i>				1		3				4
	<i>Noteridae</i>			2							2
	Larve								1		1
<i>Hygrobidae</i>											
Ephéméroptères	<i>Ameletidae</i>			1							1
	<i>Baetidae</i>	2									2
	<i>Caenidae</i>	2									2
Odonates	<i>Coenagrionidae</i>										
Lépidoptères	<i>Crambidae</i>										
Turbellariés	<i>Dugesidae</i>										
Trichoptères	<i>leptoceridae</i>	4									4
Somme :											1487

AVAL B3

Phylum	Famille	GFI	Habitat								Total
			Végétaux	Végétaux	Végétaux	Végétaux	Débris organiques grossiers	Sédiments fins organiques	Sédiments fins organiques	Sédiments fins organiques	
Mollusques	<i>Physidae</i>	2	31	2	66	13	1	126	11	26	276
	<i>Lymnaeidae</i>		68	4	54	6	2	54	21	30	239
	<i>Planorbidae</i>		1		1		1	5	6	9	23
	<i>Bithyniidae</i>								3	2	5
	<i>Hydrobiidae</i>				1			1			2
	<i>Valvatidae</i>								1		1
Annélides	<i>Annélides</i>	1	1	2	13	2	6	20	16	4	64
	<i>oligochètes</i>										
Achètes ou Hirudinées	<i>Glossiphoniidae</i>	1						1			1
Crustacés	<i>Gammaridae</i>	2	12	84	36	29	72	11	38	19	301
	<i>Asellidae</i>	1	21	63	100	25	227	9	7	8	460
Hétéroptères	<i>Pleidae</i>		18	9	16	10	20	8	5	3	89
	<i>Corixidae</i>									1	1
Diptères	<i>Chironomidae</i>	1						3	2		5
	<i>Empididae</i>								1		1
	<i>Tipulidae</i>						2				2
	<i>Stratiomidae</i>			1			3				4
Coléoptères	<i>Curculionidae</i>						1				1
	<i>Dystiscidae</i>		2				3				5
	<i>Halplidae</i>									1	1
	<i>Hydrophilidae</i>		1	1			3				5
	<i>Noteridae</i>		1			1	1	1			4
	Larve										
<i>Hygrobidae</i>											
Ephéméroptères	<i>Ameletidae</i>		1								1
	<i>Baetidae</i>	2			2				2		4
	<i>Caenidae</i>	2			2						2
Odonates	<i>Coenagrionidae</i>		4	1	3	3	1	2	2	1	17
Lépidoptères	<i>Crambidae</i>				1		1				2
Turbellariés	<i>Dugesidae</i>										1
Trichoptères	<i>leptoceridae</i>	4									1
Somme :											1517

Valorisation scientifique des travaux de thèse

Publication :

Maurice, N., Pochet, C., Adouani, N., Pons, M-N., 2022. Role of Seasons in the Fate of Dissolved Organic Carbon and Nutrients in a Large-Scale Surface Flow Constructed Wetland. *Water* 14, 1474. <https://doi.org/10.3390/w14091474>

Communication :

Fate of organic micropollutants in a large-scale horizontal flow constructed wetland: AZHUREV (poster), 31th annual meeting SETAC EUROPE (3-6 mai 2021, en ligne)

D'une zone d'épandage à une zone de rejet végétalisée : le projet AZHUREV (communication orale), 5^{ème} colloque des Zones Ateliers-CNRS (3-5 novembre 2020, en ligne)

*L'évolution du gène *int1* au sein de la zone de rejet végétalisée d'AZHUREV* (communication orale), 13^{ème} congrès international du GRUTTEE (18-20 février 2020 à Rennes, France)

Suivi du nombre de copies d'ARN 16S et d'intégrons de classe 1 au sein de la zone de rejet végétalisée d'AZHUREV (poster), 9^{ème} colloque de l'AFEM (5-8 novembre 2019 à Bussang, France)

Nitrogen and dissolved carbon balances in the AZHUREV constructed wetland (communication orale), 8th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (17-21 juin 2019 à Aarhus, Danemark)

L'alimentation en eaux de la zone de rejet végétalisée d'AZHUREV (communication orale) 14^{ème} congrès international du GRUTTEE (2-4 mars 2022 à Toulouse, France)

Development of a monitoring environment for a large-scale surface-flow constructed wetland (communication orale) DYCOPS 2022, (14-17 juin 2022 à Busan, Corée du Sud, en ligne)